Über chlorierte Antimoniate und die Metachlorantimonsäure, sowie über Halogendoppelsalze des vierwertigen Antimons.

INAUGURAL-DISSERTATION

verfasst und der

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Hans Schmid

aus Tübingen.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Würzburg.

C. J. Becker's Universitäts-Buchdruckerei.

1905.

Von der Fakultät angenommen am 24. Juli 1905.

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Herrn

Professor Dr. R. F. Weinland,

auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung nachstehende Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen für die rege Förderung, die diese Arbeit jederzeit durch ihn erfuhr.

Ebenso danke ich Herrn Professor Dr. *W. Wislicenus* für das wohlwollende Entgegenkommen, das er mir während meiner hier verbrachten Studienzeit stets gezeigt hat.

Im periodischen System benachbarte Elemente zeigen bekanntlich häufig in vieler Hinsicht grosse Ähnlichkeit, unter anderen ist dies bei Zinn und Antimon der Fall.

Die für die höchste Chlorierungsstufe des Zinns, das Zinntetrachlorid, charakteristische Fähigkeit, sich mit positiven Metallchloriden zu beständigen Doppelsalzen zu verbinden, findet sich auch bei dem höchsten Chlorid des Antimons, dem Antimonpentachlorid, wieder. Dies wurde mit Sicherheit zuerst von *Setterberg*[1]) (1882) festgestellt, der ein Cäsiumchlorid-Antimonpentachlorid der Formel $SbCl_5$. CsCl in Gestalt feiner Nadeln beobachtete.

Die Existenz dieses Salzes wurde von *H. L. Wells* und *F. J. Metzger*[2]) (1901) aufs neue konstatiert, und kurze Zeit darauf beobachteten *R. F. Weinland* und *Fr. Schlegelmilch*[3]) Doppelsalze des Antimonpentachlorids mit mehreren anderen Metallchloriden, *A. Rosenheim* und *W. Stellmann*[4]) solche mit Chloriden von organischen Basen.

---

[1]) Oefversigt K. Vetenskaps Akademiens Förhandlingar, **1882**, 6, 27.

[2]) Sillim, Americ. of Science **11** (1901), 451; Chem. Cntr. **1901**, II, 166.

[3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **34** (1901), 2633.

[4]) Ebenda **34** (1901), 3377.

In Gemeinschaft mit *C. Feige* hat sodann *R. F. Weinland*[1]) noch zahlreiche andere Doppelsalze des Antimonpentachlorids und Antimonpentabromids dargestellt. Von diesen seien die wichtigsten erwähnt:

$SbCl_5$. RbCl,
$SbCl_5$. KCl. H_2O,
$SbCl_5$. LiCl. $4\,H_2O$,
$2\,SbCl_5$, $CaCl_2$. $9\,H_2O$,
$SbCl_5$. $MgCl_2$. $9\,H_2O$,
$3\,SbCl_5$. $AlCl_3$. $15\,H_2O$,
$SbCl_5$. $FeCl_3$. $8\,H_2O$,
$SbCl_5$. $CrCl_3$. $10\,H_2O$,
$3\,SbCl_5$. $CrCl_3$. $13\,H_2O$.
$SbBr_5$. KBr. H_2O,
$2\,SbBr_5$. 3 CsBr. $2\,H_2O$,
$SbBr_5$. LiBr. $4\,H_2O$,
$3\,SbBr_5$. $2\,BeBr_2$. $18\,H_2O$,
$2\,SbBr_5$. $NiBr_2$. $12H_2O$,
$5\,SbBr_5$. $2\,AlBr_3$. $24\,H_2O$,
$3\,SbBr_5$. $FeBr_3$. $14\,H_2O$.

Auch fanden dieselben, dass eine Verbindung des Antimonpentabromids mit 1 Mol. Bromwasserstoff und 3 Mol. Wasser, d. h. eine Metabromantimonsäure $SbBr_6\,H.\,3\,H_2O$, sich leicht darstellen lässt.

Ein anschauliches und einheitliches Bild von der Konstitution der Antimonpentachlorid- und Pentabromiddoppelsalze wurde von *Weinland* und *Feige* durch die Annahme gewonnen, dass sie Antimoniate vorstellen, deren Sauerstoff durch die äquivalente Menge Chlor oder Brom ersetzt ist, entsprechend

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **36** (1903), 244.

der Auffassung der kieselflusssauren Salze als Silikaten, deren Sauerstoff durch Fluor ersetzt ist:

$$SiO_3K_2 \ — \ SiFl_6K_2.$$

Die Doppelhalogenide wurden demnach als Salze von Chlor-, bezw. Bromantimonsäuren aufgefasst, welche der Ortho,- Pyro- und Mentaantimonsäure entsprechen:

SbO_4H_3, $Sb_2O_7H_4$, SbO_3H,
$SbCl_8H_3$, $SbCl_7H_2$, $SbCl_6H$.

Mit Ausnahme weniger Doppelsalze lagen allen damals beobachteten diese drei Säuren zu Grunde und zwar weitaus den meisten die Metasäure, von der sich, wie bekannt, auch die Mehrzahl der Antimoniate mit ein- und zweiwertigen Metallen ableitet.[1]) Auch gelang es, wie schon mitgeteilt, die Metabromantimonsäure selbst darzustellen.

Von den Metachlor- bezw. Metabromantimoniaten seien die folgenden erwähnt:

$SbCl_5$. KCl. H_2O = $SbCl_6K$. H_2O
$SbBr_5$. KBr. H_2O = $SbBr_6K$. H_2O
$2\,SbCl_5$. $CaCl_2$. $9\,H_2O$ = $(SbCl_6)_2Ca$. $9\,H_2O$.
$2\,SbBr_5$. $NiBr_2$. $12\,H_2O$ = $(SbBr_6)_2Ni$. $12\,H_2O$
$3\,SbCl_5$, $AlCl_3$. $15\,H_2O$ = $(SbCl_6)_3Al$. $15\,H_2O$
$3\,SbCl_5$. $CrCl_3$. $13\,H_2O$ = $(SbCl_6)_3Cr$. $13\,H_2O$
$3\,SbBr_5$. $FeBr_3$. $14\,H_2O$ = $(SbBr_6)_3Fe$. $14\,H_2O$.

Ein Pyrochlorantimoniat war das Magnesiumsalz:

$$SbCl_5.\ MgCl_2.\ 9\,H_2O = SbCl_7Mg.\ 9\,H_2O.$$

Es sei bemerkt, dass das krystallisierte Magnesiumantimoniat ein Metasalz vorstellt: $(SbO_3)_2Mg$. 10 resp. $12\,H_2O$.[2])

---

[1]) Gmelin-Kraut II, 2, 789.
[2]) Gmelin-Kraut II, 2, 907.

Von der Orthoantimonsäure kennt man ausschliesslich ein Ferri- und Chromisalz. Es ist bemerkenswert, dass von *Weinland* und *Feige* Chlorderivate dieser Säure auch nur beim dreiwertigen Eisen und dreiwertigen Chrom beobachtet wurden:

$$SbCl_5 . FeCl_3 . 8\,H_2O = SbCl_8Fe . 8\,H_2O$$
$$SbCl_5 . CrCl_3 . 10\,H_2O = SbCl_8Cr . 10\,H_2O.$$

Die Basizität der Antimonsäure bleibt somit im ganzen dieselbe, wenn ihr Sauerstoff durch Chlor oder Brom, oder wenn man die von *Marignac*[1]) entdeckten Fluorantimoniate betrachtet, auch durch Fluor ersetzt wird; den letzteren liegen die Meta- und Pyrofluorantimonsäure, $SbFl_6H$ und $SbFl_7H_2$, zu Grunde. Von den durch Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel entstehenden Sulfantimonsäuren kennt man dagegen bekanntlich nur Salze der Orthosäure, SbS_4H_3.

Das Cäsiumantimonpentabromidsalz zeigt die Zusammensetzung $2\,SbBr_5 . 3\,CsBr . 2\,H_2O$ — analog den von *Rosenheim* und *Stellmann* aufgefundenen Doppelsalzen des Antimonpentachlorids mit Pyridinchlorhydrat und anderen Basen: $2\,SbCl_5 . 3\,Py . HCl$ — und die zu Grunde liegende Säure ist: $Sb_4O_{13}H_6 = 4\,SbO_4H_3 = 3\,H_2O$; auch von dieser Säure sind Salze bekannt: Kupfer- und Bleiantimoniat zeigen nach *Beilstein* und *v. Bläse*[2]) diese Zusammensetzung: $Sb_4O_{13}Cu_3(Pb_3)$.

Ausser diesen Derivaten des fünfwertigen Antimons erhielten *R. F. Weinland* und *C. Feige* beim Versuch ein Rubidiumbromid-Antimonpentabromidsalz darzustellen ein Salz des vierwertigen Antimons, nämlich ein Antimon-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **145**, 239.
[2]) Chem. Centr. 1889, I, 803; 1890, I, 350.

tetrabromid-Rubidiumbromid der Formel $SbBr_4$. 2 RbBr, welches ein Anologon des von *Setterberg*[1]) dargestellten Antimontetrachlorid-Cäsiumchlorids bildet.

Ich habe die Untersuchung der chlorierten Salze des vier- und fünfwertigen Antimons fortgesetzt und stelle der Übersichtlichkeit halber das Ergebnis meiner Versuche hier kurz zusammen:

1. Habe ich die bisher unbekannte, der Mehrzahl der chlorierten Salze des fünfwertigen Antimons zu grunde liegende Metachlorantimonsäure, $SbCl_6H$. $4^1/_2\ H_2O$, dargestellt.

2. Habe ich gefunden, dass das Chlor dieser Säure und überhaupt der chlorierten Antimoniate so fest am Antimon haftet, dass durch Silbernitrat sogleich nur ein sehr geringer Teil davon gefällt wird.

3. Vermochte ich eine Anzahl von Schwermetallsalzen, deren Darstellung aus saurer Lösung früher vergeblich versucht worden war, aus einer mit Ammoniak oder Pyridin versetzten Lösung zu erhalten. Die Salze enthalten Ammoniak, resp. Pyridin z. B. $SbCl_6Ag$. 2 NH_3, resp. 2 C_5H_5N und $(SbCl_6)_2Cu$. 5 NH_3 u. a.

4. Erhielt ich von der Metachlorantimonsäure mit Ammoniak, Pyridin, Chinolin basische Salze der Zusammensetzung $SbCl_6H$. 2 NH_3 (Pyridin, Chinolin), sogenannte anomale Ammoniumsalze.

5. Fand ich ein bis jetzt unbekanntes Salz einer einsäurigen Base von der Pyrochlorantimonsäure, $SbCl_7H_2$, nämlich das Chinolinsalz.

---

[1]) Oefversigt K. Vetenskaps Akademiens Förhandlingar, **1882**, 6, 27.

6. Wies ich nach, dass von Chinolin und Pyridin ausser den von *Rosenheim* und *Stellmann* [1]) dargestellten Salzen der Formel $Sb_2Cl_{13}H_3$. $3\,C_5H_5N$, resp. $3\,C_9H_7N$ und den oben genannten Salzen auch diejenigen der Metachlorantimonsäure existieren.

7. Habe ich vom vierwertigen Antimon das Antimontetrachlorid-Rubidiumchlorid $SbCl_4$. 2 RbCl dargestellt, sowie das Kalium- und Ammoniumsalz analoger Zusammensetzung wenn auch nicht allein, so doch in isomorpher Mischung mit den entsprechenden Salzen der Zinnchloridchlorwasserstoffsäure, resp. Platinchloridchlorwasserstoffsäure.

8. Endlich beobachtete ich bei der Darstellung der Salze des vierwertigen Antimons noch eine Anzahl von Doppelsalzen von Antimontetrachlorid mit solchen von Antimonpentachlorid und Antimontrichlorid.

I.

Chlorierte Verbindungen des fünfwertigen Antimons.

Die Mehrzahl der von *Weinland*, *Schlegelmilch* und *Feige* dargestellten Salze leiten sich, wie oben bemerkt, von der Metachlorantimonsäure ab, z. B. $SbCl_6K$. H_2O, $(SbCl_6)_2Ca$. $9\,H_2O$, $(SbCl_6)_3Al$. $15\,H_2O$ u. s. w.

Einige zeigen dagegen andere Zusammensetzung und zwar das Magnesiumsalz die Form $SbCl_5$. $MgCl_2$. $9\,H_2O$ und das Ferri- und grüne Chromisalz die folgende: $SbCl_5$. $FeCl_3$ $8\,H_2O$ und $SbCl_5$. $CrCl_3$. $10\,H_2O$. Ausserdem existiert noch ein violettes Chromisalz der Zusammensetzung $(SbCl_5)_3CrCl_3$. $13\,H_2O$. Entsprechend der obigen Auffassung wurde das Magnesiumsalz auf die

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **34** (1901), 3377.

Pyrochlorantimonsäure $SbCl_7H_2$ und das Ferri- und Chromisalz auf die Orthochlorantimonsäure $SbCl_8H_3$ zurückgeführt.

Gegen diese Auffassung der sich nicht von der Metachlorantimonsäure ableitenden Salze wandte sich *P. Pfeiffer*[1]) besonders hinsichtlich des grünen Chromisalzes $SbCl_5 . CrCl_3 . 10\,H_2O$, indem er auf die Konstitutionsbestimmung des grünen und violetten Chromichlorids $CrCl_3 . 6\,H_2O$, welche isomer sind, durch *Werner* und *Gubser*[2]) hinweis. Hienach kommen den beiden Chloriden folgende Formeln zu:

$$\left[\begin{matrix}Cl_2\\Cr(4H_2O)\end{matrix}\right] Cl + 2\,H_2O \qquad [(Cr.\ 6\,H_2O)]Cl_3.$$

grünes Chromchlorid — violettes Chromchlorid

Im ersteren ist nur ein Chloratom beweglich, d. h. durch Silbernitrat fällbar — das Salz fungiert wie ein einwertiges Chlorid — im violetten sind alle drei Chloratome fällbar. Demgemäss leitet *Pfeiffer* das grüne Salz $SbCl_5 . CrCl_3 . 10\,H_2O$ von der Metachlorantimonsäure her: $SbCl_6 . CrCl_2 . 10\,H_2O$, und er fand bei einem qualitativen Versuche, dass aus einer Lösung des Salzes in Wasser, nachdem das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt war, Silbernitrat nicht sogleich das gesamte Chlor fällte. Quantitativ hat er die gefällte Chlormenge nicht bestimmt.

Wie *R. F. Weinland* im Verein mit *A. Koch*[3]) gefunden hat, ist die Menge des aus dem grünen Chromchloridhydrat durch Silbersalze fällbaren Chlors einerseits von der Natur des Silbersalzes, andererseits von der Stärke und Menge der zugefügten Säure abhängig. Nur bei Gegenwart starker Säuren nicht unter einer gewissen Menge

---

[1]) Z. anorg. Chemie **36** (1903), 349.
[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 34 (1901), 1579.
[3]) Z. anorg. Chemie **39** (1904), 296.

(Salpetersäure, Chlorsäure, Überchlorsäure ect.) erhält man jenes eine Chloratom gefällt, sonst fällt mehr heraus.

Als ich unter Beobachtung dieses Umstandes die Menge des aus dem grünen Salze $SbCl_5$. $CrCl_3$. $10\,H_2O$ durch Silbernitrat sogleich fällbaren Chlors ohne Beseitigung des Antimons, indem ich Weinsäure zusetzte, bestimmen wollte, fand ich die interessante Tatsache, dass auch an Antimon gebundenes Chlor nicht sogleich durch Silbernitrat gefällt wird. Ich untersuchte daher zunächst einige der chlorierten Antimoniate in dieser Hinsicht und stellte fest, dass bei schnellem Filtrieren in der Kälte bei den Salzen, die sich von der Metachlorantimonsäure ableiten, von den vorhandenen 6 Chloratomen nur $^1/_2$ bis $^1/_3$ Atom gefällt wird. Dabei beobachtete ich, dass Salpetersäure die allmählich stattfindende Zersetzung der Chlorantimonsäure durch Wasser in Antimonsäure und Salzsäure sehr verlangsamt, so dass Lösungen der Salze in kalter Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat in den ersten Sekunden klar bleiben.[1])

Damit wird die von *Weinland* und *Feige* vertretene Auffassung dieser Salze als chlorierter Antimoniate bewiesen und ihre Anschauung als Doppelsalze ist ausgeschlossen. Eine weitere Stütze hiefür ist die Auffindung der Metachlorantimonsäure selbst, die sich bei den Fällungen mit Silbernitrat ebenso verhält, wie ihre Salze.

Beim Magnesiumsalz $SbCl_5$. $MgCl_2$. $9\,H_2O$ und beim Eisensalz $SbCl_5$. $FeCl_3$. $8\,H_2O$, die von der Pyro- und

---

[1]) Weinsäure verlangsamt die Zersetzung durch Wasser nicht, sie verhindert nur die Abscheidung der Antimonsäure. Indess ist ihr Zusatz zunächst gar nicht nötig, da sich bei schnellem Filtrieren keine Antimonsäure abscheidet. Zur Bestimmung des Chlors im Filtrat muss dagegen Weinsäure zugesetzt werden. Weiteres hierüber s. bei den Fällungen im Ferrisalz S. 31.

Orthochlorantimonsäure abgeleitet wurden, ergaben die Fällungen, dass auch unter den günstigsten Bedingungen beim Magnesiumsalze stets wenigstens $1\,^1/_2$, beim Eisensalz $2\,^1/_2$ Atome Chlor sofort gefällt werden.

Die angegebenen Chlormengen erhält man unter Zusatz von Salpetersäure, in wässriger Lösung fällt etwas, wenn auch nicht viel mehr heraus. Dagegen zeigte sich beim grünen Chromchlorantimoniat eine starke Abhängigkeit der Chlormenge, die sogleich gefällt wird, von der Gegenwart und Menge der zugesetzten Salpetersäure, wie nach den Beobachtungen von *Weinland* und *Koch* beim grünen Chromchlorid allein zu erwarten war. Es werden nämlich in rein wässeriger Lösung von den vorhandenen acht Chloratomen beinahe wie beim Ferrisalz sogleich $2\,^1/_2$ Atome gefällt. Diese Menge sinkt beim Zusatz von Salpetersäure auf $^1/_2$ Atom Chlor, so dass man annehmen muss, dass in der Lösung des Salzes zwei Chloratome wie im grünen Chromchloridhydrat fest an das Chrom gebunden sind. Hiernach erscheint die Pfeiffersche Auffassung des Salzes als eines solchen der Metachlorantimonsäure $SbCl_6$. $CrCl_2$. $10\,H_2O$ durch die Fällungen bestätigt. Auffallend ist es nur, dass ein von *Nilson* [1]) dargestelltes olivengrünes Chromisalz der Platinchloridchlorwasserstoffsäure von der Zusammensetzung $PtCl_6$. CrCl. $10{,}5\,H_2O$ existiert, worin das grüne Chromchlorhydrat als zweiwertiges Chlorid fungiert.

Bezüglich des Magnesium- und Eisensalzes hält es *Pfeiffer* für wahrscheinlich, dass auch diese sich von der Metachlorantimonsäure ableiten $[SbCl_6]MgCl.\,9\,H_2O$,

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **9** (1876) 1059. *Higley*, Journ. Am. Chem. Soc. **26** (1904), 619; Chem. Centr. **1904** II, 502, beschreibt dieses Salz irrtümlicherweise als von ihm neu dargestellt.

$[SbCl_6]FeCl_2$. $8\,H_2O$ im Hinblick auf den von *Werner* aufgestellten Grenztypus von sechs Chloratomen im negativen Teil der Chlorosalze. Er fügt hinzu: „Das Vorkommen eines höheren Typus würde nur dann einwandfrei begründet sein, wenn es gelänge, Alkalisalze desselben oder Salze mit alkaliähnlichen einwertigen Radikalen darzustellen".

Es ist mir nun gelungen einen solchen Typus vom Chinolin darzustellen, nämlich eine dem Magnesiumsalze entsprechende Verbindung $SbCl_7H_2$. $2\,C_9H_7N$. H_2O. Ausserdem existieren aber noch folgende halogenisierte Antimoniate, die über den Grenztypus hinausgehen, nämlich das von *Rosenheim* und *Stellmann*[1]) dargestellte Pyridinsalz $Sb_2Cl_{13}H_3$. $3\,C_5H_5N$, dessen Zusammensetzung ich bestätigt habe, sowie das Chinolin- und Dimethylanilinsalz derselben Säure, ausserdem die von denselben Autoren dargestellten Bromantimoniate $SbBr_7H_2$. 2 Pyridin-, Chinolin- Dimethylanilin, sowie das von *Weinland* und *Feige* erhaltene Salz $Sb_2Cl_{13}Cs_3$. $2H_2O$. Hiernach liegt kein Grund vor, wenigstens das Magnesiumsalz auf die Metachlorantimonsäure zurückzuführen und bezüglich des Eisensalzes gewinnt die frühere Auffassung als eines Orthochlorantimoniates $SbCl_8Fe$. $8\,H_2O$ an Wahrscheinlichkeit. Dagegen scheinen nun für die von *Pfeiffer* entwickelten Konstitutionsformeln die bei den Fällungen mit Silbernitrat gemachten Beobachtungen zu sprechen, dass nämlich beim Magnesiumsalze sogleich $1\,^1/_2$ Atome und beim Ferrisalze $2\,^1/_2$ Atome Chlor niedergeschlagen werden, während beim Kaliumsalz, das sich von der Metachlorantimonsäure ableitet, nicht mehr als $^1/_2$ Atom Chlor gefällt wird. Allein die Fällungsversuche beim Chinolinsalz $SbCl_7H_2$. $2\,C_9H_7N$. H_2O ergaben, dass auch bei diesem ungefähr $1\,^1/_2$ Atome Chlor gefällt werden, so dass

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **34** (1901), 3378.

man schliessen muss, dass in der Säure $SbCl_7H_2$ ein Chloratom durch Wasser auch bei Gegenwart von Salpetersäure sogleich abgespalten wird. Behandelt man das Salz mit verdünnter Salpetersäure, worin es unlöslich ist, so wird auch in der Tat eben dieses Chloratom als Chinolinchlorhydrat abgespalten und geht in Lösung.

Hieraus geht hervor, dass aus den Ergebnissen der Chlorfällungen mit Silbernitrat kein sicherer Schluss auf die Konstitution des Eisen- und Magnesiumsalzes gezogen werden kann. Sie beweisen nur, dass sechs Chloratome so fest an das Antimon gebunden sind, dass sie durch Silbernitrat nicht gefällt werden. Man findet zwar stets $^1/_3$—$^1/_2$ Atom von den sechs Chloratomen gefällt, allein dies rührt daher, dass Wasser die Salze allmählich unter Abscheidung von Antimonsäure zersetzt, welche Zersetzung durch Salpetersäure verlangsamt wird.

Die feste Bindung dieser sechs Chloratome in der Metachlorantimonsäure geht ferner ganz besonders daraus hervor, dass es mir gelungen ist, durch Versetzen der wässrigen, frisch bereiteten Lösung der Säure mit ammoniakalischem Silbernitrat ein gelbes, krystallinisches Silbersalz der Formel $SbCl_6Ag.\ 2\,NH_3$ zu fällen. Dieses Salz ist ganz beständig und wird erst beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit Säuren zersetzt. Ein ähnliches Verhalten kennt man bis jetzt bei chlorierten Säuren von der Platinchloridchlorwasserstoffsäure und von der Goldchloridchlorwasserstoffsäure. Diesen Säuren reiht sich die Metachlorantimonsäure demnach an. Es sei hier erwähnt, dass die der Metachlorantimonsäure in vieler Beziehung nahe stehende Hexachlorzinnsäure nach meinen Beobachtungen kein Silbersalz bildet und dass Silbernitrat aus ihr alle sechs Chloratome fällt.

Ausser dem obigen Silbersalz habe ich auf dieselbe Weise noch ein sehr schön krystallisiertes Kupfersalz $(SbCl_6)_2Cu.\ 5\,NH_3$, ein Kadmiumsalz $(SbCl_6)_2Cd.\ 7\,NH_3$, ein Zinksalz $(SbCl_6)_2Zn.\ 4\,NH_3$ und ein Nickelsalz $(SbCl_6)_2Ni.\ 6\,NH_3$ erhalten. Diesen Ammoniaksalzen entsprechende Pyridinsalze erhielt ich in guter Krystallisation von Silber und Kupfer, $SbCl_6Ag.\ 2\,C_5H_5N$ und $(SbCl_6)_2Cu.\ 5\,C_5H_5N$.

Die Beständigkeit der Metachlorantimorsäure gegen Ammoniak lässt sich ferner daraus ersehen, dass mit einer wässrigen Lösung der Säure auf Zusatz überschüssigen Ammoniaks nicht, wie man erwarten sollte, Antimonsäure, sondern ein basisches Ammonsalz der Zusammensetzung $SbCl_6H.\ 2\,NH_3$ sehr schön krystallisiert sich ausscheidet. Ausserdem existieren ein diesem entsprechendes Pyridin- und Chinolinsalz, die alle sehr gut krystallisiert und durchaus beständig sind. Diese Salze gehören zu den von *Werner*[1]) neuerdings zusammengestellten „anomalen" Ammoniumsalzen.

Endlich habe ich noch, bei Gelegenheit der Darstellung des oben erwähnten Chinolinpyrochlorantimoniats, die von *Rosenheim* und *Stellmann* nicht beobachteten Formen $SbCl_6H.\ C_5H_5N$ und $SbCl_6H.\ C_9H_7N$ erhalten, so dass nunmehr vom Pyridin die folgenden Salze chlorierter Antimonsäuren existieren:

1. das basische Salz $SbCl_6H.\ 2\,C_5H_5N$;
2. das Pyridinmetachlorantimoniat $SbCl_6H.\ C_5H_5N$;
3. das von *Rosenheim* und *Stellmann* beobachtete Salz $Sb_2Cl_{13}H_3.\ 3\,C_5H_5N$.

Das letztere wird von diesen Autoren als in braunen, goldglänzenden Nadeln krystallisiert beschrieben, die durch

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **36** (1903), 147.

Wasser unter Abscheidung von Antimonsäure zersetzt werden. Ich fand, dass alle Pyridinsalze in reinem Zustande farblos sind und dass erst nach längerem Kochen der verdünnten,[1]) klaren wässrigen Lösung geringe Trübung durch Ausscheidung von sehr wenig Antimonsäure eintritt; erst nach sehr langem Stehen dieser Lösung scheidet sich die Antimonsäure völlig ab.

Von Chinolin existieren folgende vier Salze:

1. Das basische Salz $SbCl_6H$. $2\,C_9H_7N$;
2. das Metachlorantimoniat $SbCl_6H$. C_9H_7N;
3. das Pyrochlorantimoniat $SbCl_7H_2$. $2\,C_9H_7N$. H_2O;
4. das von *Rosenheim* und *Stellmann* dargestellte Salz $Sb_2Cl_{13}H_3$. $3\,C_9H_7N$.

[1]) Konzentrierte Lösungen zersetzen sich rascher; dies beobachtet man auch bei den Metallsalzen der chlorierten Antimonsäuren.

Experimenteller Teil.

I. **Metachlorantimonsäure,** $SbCl_6H.\ 4^1/_2\ H_2O$.

Zur Darstellung dieser Säure verfährt man am einfachsten folgendermassen: Man löst Antimonoxyd in etwa der doppelten Menge konzentrierter Salzsäure und leitet Chlor bis zur völligen Sättigung in diese Lösung ein. Beim Einleiten färbt sich die Flüssigkeit zunächst dunkler, dann bei weiterem Einleiten hell grünlich gelb. Die Lösung wird auf dem Wasserbade etwas konzentriert, Chlorwasserstoff eingeleitet und zur Krystallisation über Schwefelsäure in die Kälte gestellt (Temperatur mindestens 0°). Es erleichtert die Krystallisation, wenn man die Lösung mit einem Krystall der Säure impft. Die Ausbeute ist gut und die Säure ist nach dem Abpressen auf Ton und Trocknen über Schwefelsäure direkt rein.

Sie bildet Aggregate übereinander geschichteter, dicker, flacher, gut begrenzter Prismen, von der grünlichgelben Farbe des Chlors. Die Krystalle sind sehr hyproskopisch und verwittern allmählich über Schwefelsäure.

Die Säure ist in Wasser unter Abkühlung, ferner in Alkohol, Aceton und Eisessig sehr leicht klar löslich. Die Lösungen in Alkohol und Aceton reagieren neutral. Die wässrige Lösung der Säure scheidet beim Stehen, schneller beim Kochen, Antimonsäure ab. Die Lösung in 10% Salzsäure bleibt beim Stehen und beim Kochen klar. Lösungen

in schwächerer Salzsäure trüben sich je nach dem Gehalt an Salzsäure mehr oder weniger rasch. Auch Salpetersäure verlangsamt diese Zersetzung durch Wasser (s. hierüber weiter unten bei den Fällungen S. 24). Die Lösungen in Alkohol, Aceton und Eisessig hingegen bleiben sowohl beim Stehen als auch beim Kochen völlig klar. Alkalien und Alkalikarbonate scheiden aus der wässerigen Lösung sofort Antimonsäure ab. Das Verhalten gegen überschüssiges Ammoniak siehe oben.

Aus der Bestimmnng der Gefrierpunktserniedrigung der wässrigen Lösung der Säure geht hervor, dass sie annähernd in zwei Jonen gespalten ist. Da aus der salpetersauren Lösung der Säure durch Silbernitrat zunächst kein Chlorsilber gefällt wird, muss man annehmen, dass sie von Wasser nicht sogleich unter Abspaltung von Salzsäure zersetzt wird; die Depression muss daher darauf zurückgeführt werden, dass die Säure in die Jonen $SbCl_6$ und H zerfällt. Es sei noch bemerkt, dass während der Bestimmung die Lösung sich nicht unter Abscheidung von Antimonsäure trübte. Da jedoch nur in wässriger Lösung ohne Zusatz von Salpetersäure gearbeitet werden konnte, in welcher auch bei 0^0 eine, wenn auch geringe Zersetzung der Säure stattfindet, fand ich eine etwas grössere Depression als zwei Jonen entspricht. Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung bei den Salzen konnten nicht ausgeführt werden, da diese sich während des Versuchs unter Abscheidung von Antimonsäure zersetzten.

I. 0,1932 g Säure, gelöst in 15,30 g Wasser riefen eine Gefrierpunktserniedrigung von $0{,}130^0$ hervor; somit gefundenes Molekulargewicht 180.

II. 0,4268 g Säure, gelöst in 14,03 g Wasser, Gefrierpunktserniedrigung von $0{,}297^0$; somit Molekulargewicht 190.

Berechnet für $^1/_2\, SbCl_6H.\ 4{,}5\, H_2O$: 207,5.

Analyse.

I. 0,1112 g Substanz lieferten 0,2310 g AgCl = 51,36% Cl.
0,4508 g Substanz lieferten 0,3844 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,3176 g 0,1058 g Sb_2S_3 ergaben = 28,92% Sb.

II. 0,4626 g Substanz lieferten 0,9581 g AgCl = 51,20% Cl.
0,4626 g Substanz lieferten 0,2439 g Antimonsulfid + Schwefel, wovon 0,2233 g 0,1725 g Sb_2S_3 ergaben = 29,09% Sb.
1,3777 g Substanz ergaben 0,3150 g Wasser = 22,86% H_2O.[1])

Berechnet für $SbCl_6H.\ 4^1/_2\ H_2O$:	Gefunden: I.	II.
Sb 28,96%	28,92%	29,09%
Cl 51,26%	51,36%	51,20%
H_2O 21,71%[2]]	—	22,86%.

Engel[3]) gibt an, durch Auflösen des Hydrats $SbCl_5.\ 4\ H_2O$ in möglichst wenig Wasser und Einleiten von Salzsäure bei 0° einen Körper der Zusammensetzung $SbCl_5.\ 5\ HCl.\ 10\ H_2O$ erhalten zu haben. Es ist mir nicht gelungen, denselben darzustellen; auch bei genauester Einhaltung der Vorschrift erhielt ich stets die Metachlorantimonsäure. Auffallend erscheint es, dass wie *Engel* angiebt, ein solches Chlorid luftbeständig sein soll.

[1]) Das Wasser wurde durch Auffangen im Chlorcalciumrohr bestimmt. Zu diesem Zweck wurde die Säure in einem Porzellanschiffchen mit Bleioxyd gemischt, darüber eine Schicht gepulvertes Eisen ausgebreitet, nochmals Bleioxyd darauf gebracht und durch mässiges Erhitzen das Wasser ausgetrieben.

[2]) Wie ersichtlich erhält man bei dieser Wasserbestimmung ausser dem Krystallwasser das Wasserstoffatom der Säure als Wasser, man findet also 5 Mol. Wasser.

[3]) Compt. rend. **106**, 1799. J. B. **1888**, 640.

II. Chlorfällungen mit Silbernitrat.

Wie oben erwähnt, fällt Silbernitrat aus der wässrigen Lösung der Säure und der Salze sogleich nur einen kleinen Teil des Chlors. Um möglichst wenig Chlor in der ersten Fällung zu erhalten, ist es nötig genau die folgenden Punkte zu beachten.

R. F. Weinland und *A. Koch* benutzten bei ihren Versuchen über die Fällbarkeit des Chlors im grünen Chromchlorhydrat Goochtiegel.

Ich fand, dass man Chlorsilber noch rascher als auf Goochtiegeln auf einer mit Asbest beschickten, breiten Nutsche[1]) absaugen kann, nämlich bei einer Flüssigkeitsmenge von 50 ccm im Laufe von etwa 10 Sekunden. Ich arbeitete in Erlenmeyerkölbchen bei 0°, indem ich sie mindestens eine halbe Stunde in schmelzendes Eis stellte.

Im einzelnen wurde folgendermassen verfahren: Die Substanz wurde in ein trockenes Erlenmeyerkölbchen gewogen, dieses gut verschlossen, damit die Verbindungen nicht feucht werden und in Eis gestellt. In ein anderes Erlenmeyerkölbchen brachte ich etwa 25 ccm Silbernitratlösung in ein drittes etwa 25 ccm Wasser, resp. die berechnete und mit Wasser auf 25 ccm gebrachte Menge der Salpetersäure und kühlte ab. Das Silbernitrat kann man in beliebigem Überschusse zusetzen, da ich fand, dass auch ein grosser Überschuss ohne Einfluss auf die Menge des gefällten Chlors ist.

Sodann wurde die Substanz in dem abgekühlten Lösungsmittel gelöst, Silbernitratlösung hinzugefügt, umgeschüttelt, möglichst schnell auf die Nutsche gebracht und mit kaltem Wasser diese gut ausgewaschen. Das klare, sich allmählich trübende Filtrat wurde mit Weinsäure und

[1]) Man legt in die Nutsche zunächst Filtrierpapier und darauf den Asbest. Filtrierpapier allein hält das sehr fein ausfallende Chlorsilber nicht zurück.

Salpetersäure[1]) versetzt und etwa zwei Stunden erwärmt, wobei das Chlorsilber völlig ausfällt. Das auf der Nutsche befindliche Chlorsilber wurde in Ammoniak gelöst, gut nachgewaschen und in Salpetersäure gefällt. Bei den Versuchen in salpetersaurer Lösung ist es wesentlich, die Verbindungen in der Salpetersäure zu lösen, und diese nicht erst mit dem Silbernitrat der wässrigen Lösung der Verbindung zuzusetzen.

Die Menge des gefällten Chlorsilbers ist besonders von folgenden Punkten abhängig:

1. Vom raschen Filtrieren,
2. von der Temperatur,
3. von der Menge der zugesetzten Salpetersäure,

weniger von der Lösungszeit, sehr wenig vom Volumen, gar nicht von der Menge des zugesetzten Silbernitrats.

1. Metachlorantimonsäure $SbCl_6H.\ 4\,^1/_2\,H_2O$.

Tabelle 1 a.

Chlorfällungen in wässriger Lösung und bei Zusatz steigender Mengen von Salpetersäure; Temperatur 0°, Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert. Der letzte Versuch in alkoholischer Lösung.

$SbCl_6H.\ 4\,^1/_2\,H_2O$ g	HNO_3 Mol. auf 1 Mol. $SbCl_6H.\ 4\,^1/_2\,H_2O$	Gefälltes AgCl		Gefälltes Chlor		Gesamtchlor %
		sofort g	im Filtrat g	sofort %	im Filtrat %	
0,1350	0	0,0420	0,2358	7,69	43,19	50,88
0,1129	50	0,0274	0,2041	6,00	44,70	50,70
0,1118	150	0,0231	0,2054	5,11	45,43	50,54
0,1063	300	0,0144	0,2031	3,35	47,24	50,59
0,1086	0	0,0363	0,1862	8,27	42,39	50,66

[1]) Der Zusatz von Salpetersäure ist erforderlich, weil sonst, auch bei Gegenwart von Weinsäure, antimonsaures Silber ausfällt.

Berechnet für 6 Cl = 51,26% Cl
für 1 Cl = 8,54% Cl.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass aus wässriger Lösung unter diesen Umständen Silbernitrat nicht ganz ein Chloratom fällt, bei Zusatz von Salpetersäure sinkt die Menge des sogleich gefällten Chlors; sie beträgt bei 300 Mol. Salpetersäure noch nicht $^1/_2$ Atom Chlor. Es ist jedoch zu bemerken, dass die Werte dieser Tabelleu selbst bei möglichster Einhaltung derselben Arbeitsbedingungen um 1 bis 2% schwanken können.

Der letzte Versuch der Tabelle wurde in alkoholischer Lösung ausgeführt; er ergab dasselbe Resultat, wie derjenige in wässriger.

Wie sehr konservierend Salpetersäure auf die Metachlorantimonsäure wirkt, geht aus den Versuchen der folgenden Tabelle hervor.

Tabelle 1 b.

Trübungsversuche der Lösung der Säure. 0,1 g Metachlorantimonsäure in 20 ccm Wasser resp. Salpetersäure gelöst. Temperatur 20°.

HNO_3Mol. auf 1 Mol. $SbCl_6H$. $4^1/_2 H_2O$	Nach einer Stunde	Nach 2 Stunden	Nach 18 Stunden	Filtrat nach 18 stündigem Stehen beim Kochen	Bemerkungen
0	opalis.	strk. Fällg. v. Antimons.	starke Fällung	strk. Fällg.	blieb 7 Minut. klar
50	klar	klar	deutliche Fällung	„	lösten sich opalisierend und wurden dann klar.
150	klar	klar	geringe Fällung	„	

Die Versuche der folgenden Tabelle sind bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt worden.

Tabelle 1 c.

Chlorfällungen in wässriger Lösung der Metachlorantimonsäure und bei Zusatz steigender Mengen Salpetersäure; Temperatur 23°; Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$SbCl_6H.$ $4\frac{1}{2}H_2O$ g	HNO_3Mol. auf 1 Mol. $SbCl_6H.$ $4\frac{1}{2}H_2O$	Gefälltes AgCl		Gefälltes Chlor		Gesamtchlor %
		sofort g	im Filtrat g	sofort %	im Filtrat %	
0,1010	0	0,0534	0,1533	13,07	37,53	50,60
0,1096	150	0,0416	0,1831	9,39	41,31	50,70
0,1191	300	0,0473	0,1951	9,82	40,50	50,32

Berechnet für 6 Cl = 51,26% Cl
für 1 Cl = 8,54% Cl.

Die Werte sind durchgehend um etwa 5% höher, als die bei 0° erhaltenen. Man kommt auch bei Zusatz von viel Salpetersäure nicht unter 1 Atom Chlor herunter.

Auch die nächste Tabelle zeigt deutlich den die Zersetzung hemmenden Einfluss der Salpetersäure.

Tabelle 1 d.

Chlorfällungen in wässriger Lösung der Metachlorantimonsäure unter Zusatz von 150 Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. Metachlorantimonsäure. Volumen 50 ccm. Das gefällte Chlorsilber wurde sofort abfiltriert. Die Lösungen standen bei 0° die in der Tabelle angegebene Zeit erst dann wurde gefällt.

$SbCl_6H.$ $4\frac{1}{2}H_2O$ g	Zeit des Stehenlassens der Lösung	Gefälltes AgCl		Gefälltes Chlor		Gesamtchlor %
		sofort g	im Filtrat g	sofort %	im Filtrat %	
0,1118	sof. gefällt	0,0231	0,2054	5,11	45,43	50,54
0,1054	1 Stunde	0,0201	0,1970	4,72	46,22	50,94
0,1132	6 Stunden	0,0451	0,1871	9,85	40,87	50,72
0,1105	24 Stund.	0,0457	0,1828	10,23	40,90	51,13

Berechnet für 6 Cl = 51,26% Cl.
für 1 Cl = 8,54% Cl.

Wie man aus der Tabelle sieht, wird nach einer Stunde nicht mehr Chlor gefällt als sogleich und selbst nach 24 Stunden wird erst etwas mehr Chlor gefällt als einem Atom entspricht.

Dagegen schreitet bei Gegenwart von Silbernitrat und Abwesenheit von Salpetersäure die Zersetzung der Säure sehr schnell voran. Schon nach 10 Minuten ist etwas mehr als die Hälfte der Säure zersetzt, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Tabelle 1 e.

Chlorfällungen in wässriger Lösung der Metachlorantimonsäure ohne Zusatz von Salpetersäure. Das gefällte Chlorsilber wurde erst nach einiger Zeit abfiltriert. Temperatur 0° Volumen; 50 ccm.

$SbCl_6H.4\frac{1}{2}H_2O$ g	Zeit des Stehenlassens d. Fällung mit dem übersch. $AgNO_3$	Gefälltes AgCl		Gefälltes Chlor		Gesamtchlor %
		sofort g	im Filtrat g	sofort %	im Filtrat %	
0,1350	0 Min.	0,0420	0,2358	7,69	43,19	50,88
0,1022	5 Min.	0,0755	0,1359	18,27	32,88	51,15
0,1013	10 Min.	0,1178	0,0908	28,75	22,16	50,91
0,1023	20 Min.	0,1383	0,0745	33,42	18,01	51,43

Berechnet für 6 Cl = 51,26% Cl.
für 1 Cl = 8,54% Cl.

Bei den in der nächsten Tabelle beschriebenen Versuchen wurde die Säurelösung mit Silbernitrat und steigenden Mengen Salpetersäure versetzt und nach 10 Minuten langem Stehen filtriert. Man sieht wiederum, wie Salpetersäure die Zersetzung der Säure durch Wasser, selbst bei Gegenwart von Silbernitrat, verlangsamt.

Tabelle 1 f.

Chlorfällungen in wässriger Lösung der Metachlorantimonsäure. Die mit Silbernitratlösung und steigenden Mengen von Salpetersäure versetzten Lösungen wurden, nachdem sie 10 Minuten standen abfiltriert. Temperatur 0°. Volumen 50 ccm.

$SbCl_6H$. $4\frac{1}{2}H_2O$ g	HNO_3 Mol. auf 1 Mol. $SbCl_6H$. $4\frac{1}{2}H_2O$	Gefälltes AgCl		Gefälltes Chlor		Gesamtchlor %
		sofort g	im Filtrat g	sofort %	im Filtrat %	
0,1013	0	0,1178	0,0908	28,75	22,16	50,91
0,1208	50	0,1206	0,1269	24,68	25,97	50,65
0,1000	150	0,0687	0,1355	16,99	33,50	50,49
0,1086	300	0,0715	0,1509	16,28	34,36	50,64

Berechnet für 6 Cl = 51,26% Cl
für 1 Cl = 8,54% Cl.

2. Kaliummetachlorantimoniat, $SbCl_6K.\ H_2O$.

Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, verhält sich dieses Salz ganz wie die Säure.

Tabelle 2.

Chlorfällungen in wässriger Lösung des Kaliummetachlorantimoniats bei Zusatz steigender Mengen Salpetersäure. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$SbCl_6K$. H_2O g	HNO_3 Mol. auf 1 Mol. $SbCl_6K.\ H_2O$	Gefälltes AgCl		Gefälltes Chlor		Gesamtchlor %
		sofort g	im Filtrat g	sofort %	im Filtrat %	
0,1111	0	0.0215	0,2201	4,79	48,99	53,78
0,1119	15	0,0244	0,2201	5,39	48,63	54,02
0,1059	50	0,0132	0,2190	3,08	51,13	54,21
0,1038	150	0,0124	0,2146	2,95	51,12	54,70

Berechnet für 6 Cl = 54,52% Cl
für 1 Cl = 9,09% Cl.

3. Magnesiumpyrochlorantimoniat, $SbCl_7Mg.\ 9\,H_2O$.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wird aus diesem Salze durch Silbernitrat auch bei Zusatz von Salpetersäure mindestens die $1\,^1/_2$ Atomen Chlor entsprechende Menge Chlorsilber gefüllt.

Tabelle 3.

Chlorfällungen in wässriger Lösung des Magnesiumpyrochlorantimoniats bei Zusatz steigender Mengen Salpetersäure. Temperatur 0°. Gesamtvolumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$SbCl_7Mg.\ 9\,H_2O$ g	HNO_3 Mol. auf 1 Mol. $SbCl_7Mg.\ 9\,H_2O$	Gefälltes AgCl		Gefälltes Chlor		Gesamtchlor %
		sofort g	im Filtrat g	sofort %	im Filtrat %	
0,1067	0	0,0704	0,1216	16,31	28,18	44,79
0,1003	50	0,0462	0,1342	11,39	33,08	44,47
0,1000	150	0,0401	0,1405	9,91	34,74	44,65
0,1039	300	0,0460	0,1420	10,95	33,79	44,74

Berechnet für 7 Cl = 44,72 % Cl.
für 1 Cl = 5,59 % Cl.

4. Chinolinpyrochlorantimoniat, $SbCl_7H_2.\ 2\,C_9H_7N.\ H_2O$.

Dieses Salz ist in kaltem Wasser so schwer löslich, dass Chlorfällungen in wässriger Lösung nicht ausgeführt werden können. Sucht man es in Salpetersäure zu lösen, so geht lediglich Chinolinchlorhydrat in Lösung und kein chloriertes Antimoniat. Dagegen lässt sich die Chlorfällung so ausführen, dass man zur alkoholischen Lösung des Salzes Salpetersäure setzt und dann Silbernitrat. Bei der Metachlorantimonsäure wurde nachgewiesen, dass man in alkoholischer Lösung dieselbe Menge Chlor niedergeschlagen

erhält, wie in wässriger. Es zeigte sich, dass von den sieben Chloratomen des Chinolinsalzes genau wie beim Magnesiumsalz bei ungefähr gleichem Säurezusatz nicht weniger als $1\,^1/_2$ Atome Chlor gefällt werden.

Tabelle 4.

0,1063 g Substanz, in 50 ccm kaltem Alkohol gelöst, gaben nach Zusatz von 200 Mol. Salpetersäure mit Silbernitrat

in der ersten Fällung 0,0361 AgCl = 8,40 % Cl
in der zweiten Fällung 0,1290 AgCl = 30,01 % Cl

Zusammen 38,41 % Cl.

Berechnet für 7 Cl = 38,38 % Cl.
für 1 Cl = 5,48 % Cl.

5. Ferriorthochlorantimoniat, $SbCl_8Fe.\ 8\,H_2O$.

Hier werden, wie erwähnt, nicht unter $2\,^1/_3$ Atome Chlor gefällt, auch bei Zusatz von Salpetersäure.

Tabelle 5 a.

Chlorfällungen in wässriger Lösung des Ferriorthochlorantimoniats bei Zusatz steigender Mengen Salpetersäure. Temperatur 0°. Volumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$SbCl_8Fe$ $8\,H_2O$ g	HNO_3 Mol. auf 1 Mol. $SbCl_8Fe.$ $8\,H_2O$	Gefälltes AgCl		Gefälltes Chlor		Gesamtchlor %
		sofort g	im Filtrat g	sofort %	im Filtrat %	
0,1005	0	0,0693	0,1204	17,05	29,62	46,67
0,1003	50	0,0650	0,1224	16,02	30,17	46,19
0,1012	100	0,0591	0,1302	14,44	31,81	46,25
0,1043	300	0,0575	0,1379	13,63	32,68	36,31
0,1063	600	0,0602	0,1380	14,00	32,10	46,10

Berechnet für 8 Cl = 46,95 % Cl
für 1 Cl = 5,87 % Cl.

Bei den Versuchen der folgenden Tabelle habe ich statt Salpetersäure Weinsäure benutzt. Es zeigte sich, dass die Weinsäure auf die gefällte Chlormenge ohne Einfluss ist. Hieraus geht hervor, dass eine schwache Säure die Zersetzung der Chlorantimoniate durch Wasser nicht zu verlangsamen vermag. Weinsäure verhindert allerdings die Abscheidung der Antimonsäure, indessen erleidet die Metachlorantimonsäure auch bei ihrer Gegenwart völlige Zersetzung durch Wasser, was daraus hervorgeht, dass ammoniakalisches Silbernitrat aus einer mit Weinsäure versetzten Lösung, die einige Zeit gestanden hat, nicht mehr das gelbe Silbersalz fällt (s. unten S. 35).

Tabelle 5 b.

Chlorfällungen in wässrigen Lösungen des Ferriorthochlorantimoniats bei Zusatz steigender Mengen Weinsäure. Temperatur 0°. Volumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$SbCl_8Fe.8H_2O$ g	Weinsäure auf 1 Mol. $SbCl_8Fe.8H_2O$	Gefälltes AgCl		Gefälltes Chlor		Gesamtchlor %
		sofort g	im Filtrat g	sofort %	im Filtrat %	
0,1014	10	0,0697	0,1218	17,00	29,70	46,70
0,1168	40	0,0789	0,1426	16,70	30,19	46,89
0,1063	100	0,0679	0,1312	15,80	30,52	46,32
0,1077	300	0,0722	0,1296	16,58	29,75	46,33

Berechnet für 8 Cl = 46,95 % Cl
für 1 Cl = 5,87 % Cl.

6. Violettes Chromimetachlorantimoniat,[1]) $(SbCl_6)_3Cr. 15 H_2O$.

Dieses Salz verhält sich wie die Säure und das Kaliumsalz. Von jedem der 3 Jonen wird etwa $^1/_3$ Chlor bei Gegenwart von 300 Mol. Salpetersäure gefällt.

Tabelle 6.

Chlorfällungen in wässriger Lösung des violetten Chromimetachlorantimoniats bei Zusatz steigender Mengen von Salpetersäure. Temperatur 0°. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$(SbCl_6)_3Cr.$ $15 H_2O$ g	HNO_3 Mol. auf 1 Mol. $(SbCl_6)_3$. Cr. $15 H_2O$	Gefälltes AgCl		Gefälltes Chlor		Gesamtchlor %
		sofort g	im Filtrat g	sofort %	im Filtrat %	
0,1030	0	0,0234	0,1776	5,62	42,63	48,25
0,1081	15	0,0257	0,1847	5,88	42,25	48,13
0,1050	50	0,0242	0,1808	5,70	42,58	48,28
0,1166	150	0,0203	0,2078	4,30	44,06	48,36
0,1045	300	0,0134	0,1902	3,18	45,11	48,29

Berechnet für 18 Cl = 48,30 % Cl
für 1 Cl = 2,68 % Cl.

---

[1]) Das von mir dargestellte Salz enthielt 15 Mol. Krystallwasser.

0,4581 g Snbstanz ergaben 0,2555 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0,1776 g = 0,1468 g Sb_2S_3.
0,1926 g Substanz ergaben 0,3769 g AgCl.
0,5137 g „ „ 0,0279 g Cr_2O_3.

Gefunden: 27,15 % Sb 48,17 % Cl 3,72 % Cr.
Berechnet: 27,29 % „ 48,30 % „ 3,94 % „.

Weinland und *Feige* hatten früher (l. c. S. 254) nur 13 Mol. Wasser gefunden, wohl infolge einer teilweisen Verwitterung des Salzes über Schwefelsäure.

7. Grünes Chromchlorantimoniat, $SbCl_6CrCl_2 . 10\,H_2O$.

Aus diesem Salz wird durch Silbernitrat in wässriger Lösung etwa die 2,5 Atomen Chlor entsprechende Menge Chlorsilber gefällt. Fügt man Salpetersäure hinzu, so sinkt im Gegensatz zum violetten Salz die Menge des gefällten Chlors beträchtlich und bei 150 Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. des Salzes wird nur noch $^1/_2$ Atom Chlor von den vorhandenen acht gefällt. Diese Erscheinung rührt, wie in der Einleitung (S. 15) auseinander gesetzt wurde, daher, dass im grünen Chromchlorid bei Gegenwart von Salpetersäure[1]) zwei Atome Chlor durch Silbernitrat nicht gefällt werden. Das gefällte $^1/_2$ Chloratom entstammt der Chlorantimonsäure.

Tabelle 7.

Chlorfällungen in wässriger Lösung des grünen Chromchlorantimoniats bei Zusatz steigender Mengen Salpetersäure. Temperatur 0°. Volumen 50 ccm. Erste Fällung sofort abfiltriert.

$SbCl_6CrCl_2 . 10\,H_2O$ g	HNO_3 Mol. auf 1 Mol. $SbCl_6 . CrCl_2 . 10\,H_2O$	Gefälltes AgCl		Gefälltes Chlor		Gesamtchlor %
		sofort g	im Filtrat g	sofort %	im Filtrat %	
0,1079	0	0,0603	0,1364	13,82	31,26	45,08
0,1019	15	0,0267	0,1591	6,48	38,60	45,08
0,1139	50	0,0198	0,1861	4,30	40,40	44,70
0,1149	150	0,0140	0,1957	3,01	42,11	45,11

Berechnet für 8 Cl = 44,58% Cl
für 1 Cl = 5,57% Cl.

[1]) In wässriger Lösung fällt im grünen Chromchlorhydrat $^5/_6$ des vorhandenen Chlors aus, schon bei 15 Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. Salz jedoch nur noch etwa $^1/_3$ desselben, *Weinland* und *Koch* (Zeitschr. anorg. Chem **39**, 296, 1904).

III. Schwermetallsalze der Metachlorantimonsäure mit angelagertem Ammoniak, resp. Pyridin.

Zur Darstellung der ammoniakhaltigen Salze fügt man zur frisch bereiteten Lösung der Metachlorantimonsäure die mit Ammoniak im Überschuss versetzte, wässrige Lösung des betreffenden Schwermetallsalzes (Chlorid, Sulfat oder Nitrat u. s. w.). Das Schwermetallsalz muss der Säure gegenüber in grossem Überschuss vorhanden sein, damit nicht das basische Ammonsalz der Metachlorantimonsäure ausfällt. Wichtig ist möglichst schnell zu arbeiten, wegen der Einwirkung des Wassers auf die Metachlorantimonsäure. Zu grosser Überschuss an Ammoniak ist zu vermeiden, weil sonst wegen der Löslichkeit der Salze darin die Ausbeuten schlecht werden. Die Salze scheiden sich beim Zusammenbringen der Lösungen meist sogleich aus; man trennt sie möglichst schnell von der Mutterlauge, da sie von Ammoniak unter Bildung chlorfreier Antimoniate zersetzt werden. Sie werden auf Ton gestrichen und über Schwefelsäure getrochnet.

Um die pyridinhaltigen Salze darzustellen, fügt man zu der Lösung der Säure in 80% Alkohol die mit überschüssigem Pyridin und Alkohol versetzte wässrige Lösung des betreffenden Schwermetallsalzes. Alkoholische Lösungen müssen verwendet werden, weil in wässriger Lösung ausser dem Schwermetallsalz der Metachlorantimonsäure das Pyridinsalz derselben sich ausscheidet. Auch hier muss möglichst schnell gearbeitet werden.

Diese Salze sind gut krystallisiert, staubtrocken und im Gegensatz zu den anderen Metallsalzen des Metachlorantimonsäure durchaus nicht hykroskopisch. Die Pyridinsalze sind ganz beständig, einige der Ammoniaksalze dagegen verändern allmählich ihre Farbe unter Zersetzung.

Sie sind in Wasser meist unlöslich, lösen sie sich, wie das Kupfersalz, so zersetzt sich die sauer reagierende Lösung rasch. Säuren zersetzen sofort völlig. In Ammoniak sind die Salze löslich.

1. Silbermetachlorantimoniat-Ammoniak, $SbCl_6Ag.\ 2\,NH_3$.

Dieses Salz scheidet sich beim Zusammenbringen der Lösungen sofort aus. Es bildet ein goldgelbes, krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskop sechsseitige, durchsichtige Täfelchen. Im Laufe von einigen Tagen wird das gelbe Salz weiss, auch wenn es im dunkeln aufbewahrt wird. Im Lichte wird es rasch weiss, dann violett. Übergiesst man das weiss gewordene Salz mit Ammoniak oder Sodalösung, so wird es wieder gelb.

Mit Wasser übergossen erleidet das Salz allmählich Zersetzung unter Abscheidung von Chlorsilber und Antimonsäure. Diese Zersetzung tritt beim Kochen oder Übergiessen mit Säuren sofort ein.

Analyse.

Zur Bestimmung des Antimons, Chlors und Silbers wurde das Salz mit Weinsäurelösung gekocht, wobei sich sämtliches Silber als Chlorsilber abschied. Dieses wurde abfiltriert und das Filtrat mit Schwefelammon digeriert. Aus der Lösung fällt man Antimon mit verdünnter Schwefelsäure und im Filtrat davon bestimmt man das Chlor.

I. 0,3072 g Substanz lieferten 0,0916 g AgCl = 22,45 % Ag und 7,37 % Cl.
0,3072 g Substanz lieferten 0,1617 g Antimonsulfid + Schwefel, dav. 0,1185 g = 0,0808 g Sb_2S_3 = 25,63 % Sb.
0,3072 g Substanz ergaben im Filtrat 0,4672 g AgCl = 37,60 % Cl.

0,5423 g Substanz ergaben beim Erhitzen mit Kalilauge eine Menge Ammoniak, die 10,00 ccm einer Salzsäure sättigte, die 7,9640 g HCl im Liter enthielt, = 6,85 % NH_3.

II. 0,2430 g Substanz lieferten 0,0754 g AgCl = 23,36 % Ag und 7,67 % Cl.

0,2430 g Substanz lieferten im Filtrat 0,3613 g AgCl = 36,76 % Cl.

0,2655 g Substanz lieferten 0,1366 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0,1179 g = 0,0807 g Sb_2S_3 = 25,15 % Sb.

Berechnet für $SbCl_6Ag.\ 2\,NH_3$		Gefunden I	II
Sb	25,32 %	25,63 %	25,15 %
Cl	44,80 „	44,97 „	44,43 „
Ag	22,73 „	22,45 „	23,36 „
NH_3	7,15 „	6,85 „	—

2. Kupfermetachlorantimoniat-Ammoniak, $(SbCl_6.)_2Cu.\ 5\,NH_3$.

Nach dem Zusammenbringen der Lösungen scheidet sich dieses Salz im Verlauf von einigen Minuten in Form von kleinen, himmelblauen, glänzenden Prismen ab, die unter dem Mikroskop schief abgeschnitten erscheinen. In der Mutterlauge geht dieses Salz in das chlorfreie tief dunkelblaue, sehr gut krystallisierte Kupfermetaantimoniat-Ammoniak über,[1]) ein Vorgang, der sich unter dem Mi-

[1]) Dieses Salz zeigt die Zusammensetzung $(SbO_3)_2Cu.\ 3\,NH_3.\ 9\,H_2O$. Es bildet beständige, tief dunkelblaue, kurze, gerade abgeschnittene Säulchen, mitunter sechsseitige Tafeln. Es stimmt mit dem von *Dèlacroix*, Bull. soc. chim. **25** (1901), 289, durch Behandeln des Salzes $2\,Sb_2O_5.CuO$ mit Ammoniak entstehenden Salze überein.

0,3945 g Subst. ergaben 0,4528 g Antimonsulfid u. Schwefel, davon 0,3189 g = 0,1547 g Sb_2S_3 39,77 % Sb.

kroskope sehr gut beobachten lässt. Das himmelblaue Salz wird im Verlauf einiger Tage grün bis braun grün, färbt sich jedoch beim Übergiessen mit Wasser oder Ammoniak wieder blau.

Analyse.

Antimon wurde von Kupfer mit Schwefelnatrium getrennt. Das Chlor lässt sich aus der mit Weinsäure versetzten Lösung mit Silbernitrat fällen.

I. 0,2170 g Substanz ergaben 0,4510 g AgCl = 51,39 % Cl.
0,4302 g Substanz ergaben 0,2626 g Antimonsulfid und Schwefel, davon 0,1955 g = 0,1322 g Sb_2S_3 = 29,48 % Sb.
0,4302 g Substanz lieferten 0,0413 CuO = 7,67 % Cu.
0,3816 g Substanz lieferten soviel Ammoniak, dass 10,65 ccm Salzsäure, von einem Gehalt von 7,9640 g im Liter, gesättigt wurden = 10,36 % NH_3.

II. 0,2491 g Substanz gaben 0,5199 g AgCl = 51,61 % Cl.
0,4020 g Substanz gaben 0,2554 g Antimonsulfid und Schwefel, davon 0,2086 g = 0,1365 g Sb_2S_3 = 29,69 % Sb.
0,4502 g Substanz ergaben 0,0459 g CuO = 8,15 % Cu.

Berechnet für $(SbCl_6)_2Cu.\ 5\ NH_3$:		Gefunden I	Gefunden II
Cl	52,22 %	51,39 %	51,61 %
Sb	29,51 „	29,48 „	29,69 „
Cu	7,81 „	7,67 „	8,15 „
NH_3	10,46 „	10,36 „	—

0,3945 g Subst. ergaben 0,0526 g CuO = 10,65 % Cu.
0,4760 g Subst. ergaben soviel NH_3, dass 10,95 ccm einer Salzsäure, die 7,9640 g HCl im Liter enthielt, gesättigt wurden = 8,54 % NH_3.

	Sb	Cu	NH_3
Gefunden:	39,77 %	10,65 %	8,54 %
Berechnet:	39,20 „	10,37 „	8,35 „ .

3. Kadmiummetachlorantimoniat-Ammoniak, $(SbCl_6)_2Cd.\ 7\ NH_3$.

Dieses Salz scheidet sich beim Zusammenbringen der Lösungen sogleich als ganz schwach gelblich weisser, krystallinischer Niederschlag ab. Unter dem Mikroskope sind die einzelnen Kryställchen zu dentritischen Formen angeordnet.

Analyse.

0,2170 g Substanz lieferten 0,4113 g AgCl = 46,87 % Cl.

0,3884 g Substanz lieferten 0,2412 g Antimonsulfid und Schwefel, davon 0,2042 g = 0,1241 g Sb_2S_3 = 26,95 % Sb.

0,3884 g Substanz gaben 0,0565 g CdO = 12,73 % Cd.

0,3104 g Substanz gaben soviel Ammoniak, dass 10,5 ccm einer Salzsäure, die 7,9640 g HCl im Liter hielt, gesättigt wurden = 13,15 % NH_3.

Ber. f. $(SbCl_6)_2Cd.\ 7\ NH_3$:	Gefunden:
Cl 47,40 %	46,87 %
Sb 26,78 „	26,95 „
Cd 12,52 „	12,73 „
NH_3 13,30 „	13,15 „

4. Zinkmetachlorantimoniat-Ammoniak, $(SbCl_6)_2Zn.\ 4\ NH_3$.

Weisses, krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskope flache, schief abgeschnittene Prismen.

Analyse.

0,1866 g Substanz ergaben 0,3947 g AgCl = 52,30 % Cl

0,4257 g Substanz ergaben 0,2604 g Antimonsulfid und Schwefel, davon 0,1618 g = 0,1115 g Sb_2S_3 = 30,11 % Sb.

0,3180 g Substanz lieferten 0,0313 g ZnO = 7,91 % Zn.

0,4659 g Substanz lieferten soviel Ammoniak, dass 10,2 ccm einer 7,9640 g HCl im Liter haltenden Säure gesättigt wurden = 8,13 % NH_3.

Ber. f. $(SbCl_6)_2$ Zn. 4 NH_3:		Gefunden:
Cl	53,22 %	52,30 %
Sb	30,07 „	30,11 „
Zn	8,18 „	7,91 „
NH_3	8,53 „	8,13 „

5. Nickelmetachlorantimoniat-Ammoniak, $(SbCl_6)_2Ni$. 6 NH_3.

Hellgrünes, glänzendes, krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskope flache, gerade abgeschnittene Prismen. Im Gegensatze zum Silber- und Kupfersalz bewahrt es seine Farbe auch bei längerer Aufbewahrung. Es löst sich in Wasser; diese Lösung reagiert sauer.

Analyse.

0,2219 g Substanz ergab 0,4613 g AgCl = 51,40 % Cl.

0,4473 g Substanz ergaben 0,2136 g Antimonsulfid und Schwefel, davon 0,1496 g = 0,1270 g Sb_2S_3 = 28,95 % Sb.

0,4473 g Substanz lieferten 0,0416 g HiO = 7,31 % Ni.

0,5314 g Substanz lieferten soviel Ammoniak, dass 16,8 ccm einer 7,9640 g HCl im Liter haltenden Säure gesättigt wurden = 11,74 % NH_3.

Ber. f. $(SbCl_6)_2Ni$. 6 NH_3:		Gefunden:
Cl	51,45 %	51,40 %
Sb	29,07 %	28,95 %
Ni	7,10 „	7,31 „
NH_3	12,38 „	11,74 „

Fügt man zu einer Lösung von Metachlorantimonsäure Kobaltchlorür und Ammoniak, so fällt ein rosenroter,

krystallinischer Niederschlag heraus, der unter dem Mikroskope aus sechsseitigen, rosafarbigen Blättchen besteht. Diese zersetzen sich aber unter Abscheidung von Antimonsäure so rasch, dass sie nicht analysiert werden konnten. Den qualitativen Reaktionen zufolge stellten sie ein Kobaltchlorantimoniat mit Ammoniak dar.

6. Silbermetachlorantimoniat-Pyridin, $SbCl_6Ag.\ 2\,C_5H_5N$.

Um ein reines Salz zu erhalten, ist es nötig, frisch dargestellte, möglichst trockene Metachlorantimonsäure zu verwenden.

Das Salz bildet ein goldgelbes, mikrokrystallinisches Pulver, das in wässriger Pyridin- und besonders Ammoniaklösung leicht farblos löslich ist. Beide Lösungen bleiben auch beim Kochen klar. In Wasser und absolutem Alkohol ist es unlöslich. Es bewahrt seine Farbe im Dunkeln sehr lange. Kochen mit Wasser oder Säuren zersetzt völlig.

Analyse.

0,4065 g Substanz ergaben 0,0951 g AgCl = 17,61 % Ag.

0,4065 Substanz ergaben 0,1720 g Antimonsulfid und Schwefel, davon 0,1348 g = 0,0908 g Sb_2S_3 = 20,36 % Sb.

0,2175 g Substanz lieferten 0,3100 g AgCl = 35,24 % Cl.

0,2187 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 9 ccm N bei 17° 720 mm = 4,59 % N.

Berechnet für $SbCl_6Ag.\ 2\,C_5H_5N$:		Gefunden:
Cl	35,51 %	35,24 %
Sb	20,07 „	20,36 „
Ag	18,02 „	17,61 „
N	4,69 „	4,59 „

7. Kupfermetachlorantimoniat-Pyridin, $(SbCl_6)_2Cu. 5 C_5H_5N.$

Ultramarinblaues, krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskope dicke, kurzzugespitzte Prismen. In Ammoniak und wässrigem Pyridin löslich, schwer in Alkohol unter rascher Zersetzung. Es ist viel beständiger als das entsprechende Ammoniakadditionsprodukt.

Analyse.

0,1694 g Substanz lieferten 0,2578 g AgCl = 37,63 % Cl.

0,5594 g Substanz lieferten 0,3153 Antimonsulfid und Schwefel, wovon 0,2007 g = 0,1067 g Sb_2S_3 = 21,40 % Sb.

0,5594 g Substanz ergaben 0,0418 g CuO = 5,97 % Cu.

0,2194 g Substanz ergaben 12,4 ccm N bei 18° 735 mm = 6,41 % N.

Berechnet für $(SbCl_6)_2Cu. 5 C_5H_5N$:		Gefunden:
Cl	37,82 %	37,63 %
Sb	21,37 „	21,40 „
Cu	5,65 „	5,97 „
N	6,24 „	6,41 „

VI. Basische Salze der Metachlorantimonsäure mit Ammoniak, Pyridin und Chinolin.

1. Ammoniaksalz, $SbCl_6H. 2 NH_3.$

Man fügt zur wässrigen, frisch bereiteten Lösung der Säure einen starken Überschuss von Ammoniak. Die Abscheidung des Salzes erfolgt je nach der Konzentration der Säure mehr oder weniger rasch. Wenn es im Laufe einer Minute nicht auskrystallisiert, war die Lösung der Säure zu verdünnt.

Statt von der krystallisierten Säure auszugehen, kann man auch die durch Einwirkung von Chlor auf eine Lö-

sung von Antimonoxyd in Salzsäure erhaltene gelöste Säure benützen. Jedoch ist die Lösung der krystallisierten Säure im allgemeinen haltbarer und scheidet auch weniger leicht Antimonsäure ab.

Man trennt das Salz sogleich von der Mutterlauge, damit es nicht durch Antimonsäure verunreinigt wird.

Das Salz bildet ein weisses, körnig krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskope teilweise verzerrte vierseitige Doppelpyramiden. Die Lösung in Wasser zeigt Opalescenz und reagiert schwach sauer. Auch in Alkohol ist das Salz löslich.

Analyse.

0,2222 g Substanz lieferten 0,5111 g AgCl = 56,88 % Cl.

0,3648 g Substanz lieferten 0,2515 g Antimonsulfid und Schwefel, davon 0,1886 g = 0,1243 g Sb_2S_3 = 32;45 % Sb.

0,3155 g gaben soviel Ammoniak, dass 7,66 ccm einer 7,9640 HCl im Liter haltenden Säure gesättigt wurden = 9 % NH_3.

Berechnet für $SbCl_6H$. 2 NH_3:		Gefunden:
Cl	57,76 %	56,88 %
Sb	32,64 „	32,45 „
NH_3	9,32 „	9,00 „

2. Pyridinsalz, $SbCl_6H$. 2 C_5H_5N.

Um zu vermeiden, dass neutrales Pyridinsalz mit ausfällt, arbeitet man hier in alkoholischer Lösung, im übrigen ganz wie beim Ammonsalz. 3,0 g Säure wurden in 50 ccm 96 % Alkohol gelöst und sofort unter Umschwenken einer Lösung von 10,0 g Pyridin in 90 ccm 96 % Alkohol zu gefügt.

Weisse, mikroskopische Nadeln, in Alkohol und Wasser löslich. Silbernitrat fällt aus der wässrigen Lösung gelbes

Silbermetachlorantimoniat-Pyridin, erst beim Kochen scheidet sich Chlorsilber ab.

Analyse.

0,2361 g Substanz lieferten 0,4107 g AgCl = 43,01 % Cl.

0,3477 g Substanz lieferten 0,2018 g Antimonsulfid und Schwefel, wovon 0,1454 g = 0,0851 g Sb_2S_3 = 24,26 % Sb.

0,2030 g Substanz gaben 10,4 ccm N bei 20° 738 mm = 5,80 % N.

Berechnet für $SbCl_6H$. 2 C_5H_5N:		Gefunden:
Cl	43,23 %	43,01 %
Sb	24,38 „	24,26 „
N	5,71 „	5,80 „

3. Chinolinsalz, $SbCl_6H$. 2 C_9H_7N.

Dieses Salz wird genau wie das Pyridinsalz dargestellt, jedoch aus etwas konzentrierterer Lösung. Es bildet sehr schöne, goldgelbe, seidenglänzende, viereckige Täfelchen. Es ist wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol; selbst bei andauerndem Kochen der wässrigen Lösung scheidet sich kaum etwas Antimonsäure ab.

Analyse.

0,1078 g Substanz lieferten 0,1557 g AgCl = 35,71 % Cl.

0,3026 g Substanz lieferten 0,1330 g Antimonsulfid und Schwefel, wovon 0,0984 g = 0,629 g Sb_2S_3 = 20,07 % Sb.

0,1980 g Substanz gaben 8 ccm N bei 15° 735 mm = 4,55 % N.

Berechnet für $SbCl_6H$. 2 C_9H_7N:		Gefunden:
Cl	35,93 %	35,71 %
Sb	20,30 „	20,07 „
N	4,74 „	4,55 „

V. Pyridin- und Chinolinsalze verschiedener Chlorantimonsäuren.

Bringt man die Komponenten in wässrigsalzsaurer Lösung in solchem Verhältnis zusammen, dass Metachlorantimonsäure in Überschusse ist, so erhält man stets Metachlorantimoniate. Wendet man dagegen in alkoholisch-salzsaurer Lösung einen Überschuss der Base (10 Mol. Base auf 1 Mol. Antimonpentachlorid), so erhält man beim Pyridin das von *Rosenheim* und *Stellmann* beschriebene Salz der Formel $Sb_2Cl_{13}H_3 . 3\,C_5H_5N$, beim Chinolin dagegen das Salz der Pyrochlorantimonsäure. Um eine Vermischung mit sauerstoffhaltigen Salzen zu vermeiden, ist es nötig stark salzsauer zu arbeiten.

1. Pyridinmetachlorantimoniat, $SbCl_6H . C_5H_5N$.

Das beim Zusammenbringen der Komponenten in stark salzsaurer Lösung sich sogleich ausscheidende mikrokrystallinische Salz bringt man in Fällungsflüssigkeit durch Zusatz von viel ca. 30 %iger Salzsäure und längeres Kochen zur Lösung. Bei langsamem Erkalten scheidet sich das Salz in mehrere cm. langen, dünnen, farblosen, schief abgeschnittenen Nadeln ab.

Dasselbe ist durchaus beständig und nicht wie sämtliche Metallsalze der Chlorantimonsäure hygroskopisch. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem und in Alkohol. Die verdünnte Lösung reagiert sauer und scheidet erst bei längerem Kochen Antimonsäure ab.

Analyse.

I. 0,1194 g Substanz lieferten 0,2477 g AgCl = 51,30 % Cl.
0,4049 g „ „ 0,4547 g Antimonsulfid und Schwefel, davon 0,3604 g = 0,1315 g Sb_2S_3 = 29,26 % Sb.

II. 0,2080 g Substanz lieferten 0,4345 g AgCl = 51,65 % Cl.
0,3263 g „ „ 0,2057 g Antimonsulfid +

Schwefel, davon 0,1309 g = 0,0844 g Sb_2S_3 = 29,03 % Sb.
0,2688 g Substanz gaben 7,9 ccm N bei 15°, 725 mm = 3,32 % N.

Berechnet für $SbCl_6H.\ C_5H_5N$:	Gefunden: I	II
Cl 51,51 %	51,30 %	51,65 %
Sb 29,10 %	29,26 %	29,03 %
N 3,40 %	—	3,32 %.

2. Pyridinsalz $Sb_2Cl_{13}H_3.\ 3\ C_5H_5N$.

Dieses Salz wurde von *Rosenheim* und *Stellmann* wie oben erwähnt aus alkoholischer Lösung in rotbraunen seidenglänzenden Nadeln erhalten. Ich fand, dass das Salz in reinem Zustand farblos ist und dass man es aus wässriger Lösung — das Pyridin in sehr starkem Überschuss — als körnig krystallinisches Pulver erhält, das unter dem Mikroskope sich als aus würfelähnlichen Kryställchen, mit teilweise abgestumpften Ecken erwies. Aus alkoholischer Lösung erhält man es in Nadeln. Die von *Rosenheim* und *Stellmann* beobachtete rote Farbe rührt nach meinen Beobachtungen von in Lösung vorhandenem oder durch Reduktion mit Alkohol aus Pentachlorid entstandenem Antimontrichlorid her und dürfte in der dadurch veranlassten Bildung vierwertigen Salzes seinen Grund haben (s. S. 60). Gegen Wasser und beim Kochen seiner Lösung im Wasser verhält sich das Salz wie das vorhergehende.

Analyse.

I. 0,1224 g Substanz gaben 0,2433 g AgCl = 49,15 % Cl.
0,3083 g „ „ 0,1722 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0,1247 = 0,0790 g Sb_1S_3 = 25,27 % Sb.

II. 0,2090 g Substanz gaben 0,4124 g AgCl = 48,79 % Cl.
0,3113 g „ „ 0,2446 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0,1400 g = 0,0627 g Sb_2S_3 = 25,13 % Sb.

0,2888 g Substanz gaben 11,6 ccm N bei 730 mm 15° = 4,57 % N.

Berechnet für $Sb_2Cl_{13}H_3 . 3 C_5H_5N$:	Gefunden: I	II
Cl 48,95 %	49,15 %	48,79 %
Sb 25,53 %	25,27 %	25,13 %
N 4,47 %	—	4,57 %.

3. Chinolinmetachlorantimoniat, $SbCl_6H . C_9H_7N$.

Die Darstellung ist genau dieselbe, wie die des entsprechenden Pyridinsalzes. Aus wässriger Lösung erhält man es in schief abgeschnittenen Nädelchen von der Farbe des präzipitierten Schwefels, aus Alkohol in ebenso gefärbten Blättchen. Es verhält sich ganz wie die vorigen Salze.

Analyse.

I. 0,1396 g Substanz gaben 0,2580 g AgCl = 45,70 % Cl.
0,3163 g „ „ 0,1761 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0,1396 g = 0,0917 g Sb_2S_3 = 26,11 % Sb.
0,2492 Substanz gaben 6,5 ccm N bei 17° 737 mm = 2,98 % N.

II. 0,1923 g Substanz gaben 0,3562 g AgCl = 45,81 % Cl.

Berechnet für $SbCl_6H . C_9H_7N$:	Gefunden: I	II
Cl 45,94 %	45,70 %	45,81 %
Sb 25,96 %	26,11 %	
N 3,03 %	2,98 %.	

4. Chinolinpyrochlorantimoniat,
$SbCl_7H_2 . 2 C_9H_7N . H_2O$.

Zur Darstellung wird eine Lösung von Metachlorantimonsäure in 90 % Alkohol mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und in eine alkoholische, salzsaure Lösnng von Chinolin (etwa 15 Mol. Chinolin auf 1 Mol. Säure) ge-

gossen. In die Flüssigkeit leitet man Salzsäure bis zur Sättigung ein. Dabei erwärmt sie sich und scheidet beim Erkalten das Salz in sehr schönen, perlmutterglänzenden Blättchen von der Farbe des Chinolinmetachlorantimoniates ab.

Im Gegensatz zu sämtlichen anderen Pyridin- und Chinolinsalzen enthält es ein Mol. Krystallwasser. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leicht in heissem, sowie in Alkohol, schwer dagegen in angesäuertem Alkohol. Behandelt man das Salz mit verdünnter Salpetersäure, so geht lediglich Chinolinchlorhydrat in Lösung, das Salz wird also zersetzt.

Analyse.

I. 0,2675 g Substanz gaben 0,4147 g AgCl = 38,39 % Cl.
0,3312 g „ „ 0,1746 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0,1253 g = 0,0622 g Sb_2S_3 = 18,69 % Sb.

II. 0,1768 g Substanz gaben 0,2753 g AgCl = 38,50 % Cl.
0,3042 g „ „ 0,1731 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0,1285 g = 0,0585 g Sb_2S_3 = 18,50 % Sb.
0,2150 g Substanz gaben 8,4 ccm N bei 15° 730 mm = 4,45 % N.

III. 0,2097 g Substanz gaben 0,3249 g AgCl = 38,31 % Cl.

Berechnet für	Gefunden:		
$SbCl_7H_2$. 2 C_9H_7N. H_2O:	I	II	III
Cl 38,38 %	38,33 %	38,50 %	38,31 %
Sb 18,59 %	18,69 %	18,50 %	—
N 4,34 %	—	4,45 %	—

II.

Halogendoppelsalze des vierwertigen Antimons.

Vom vierwertigen Antimon sind bis jetzt folgende Halogendoppelsalze in der Litteratur beschrieben worden. 1. das von *Sétterberg*[1]) dargestellte Antimontetrachlorid-Cäsiumchlorid, $SbCl_4$. 2 CsCl, 2. das von *Bosek*[2]) erhaltene Kaliumsalz 2 $SbCl_4$. 3 KCl, 3. das von *Weinland* und *Feige*[3]) beobachtete Bromiddoppelsalz vom Rubidium $SbBr_4$. 2 RbBr.

Das Setterbergsche Cäsiumchlorid-Antimontetrachlorid krystallisiert in Oktaedern, die im auffallenden Lichte schwarz sind. Es wurde von *Wells* und *Metzger*[4]) aufs neue dargestellt, welche Autoren konstatierten, dass es mit Cäsiumchlorid-Bleitetrachlorid isomorph ist; je nach dem Gehalte an Antimonsalz sind die isomorphen Mischungen hell- bis dunkelgrün. *Wells* und *Metzger* halten die Vierwertigkeit des Antimons hierdurch für bewiesen und rechnen das Setterbergsche Chlorid zu den bekannten Doppelsalzen der vierwertigen Elemente vom Typus des Kaliumplatinchlorids.

Setterberg hatte die Frage, ob das Antimon in seinem Salze vierwertig ist, noch offen gelassen und es für möglich

---

[1]) Oefversigt k. Vedtenskaps Akademiens Förhandlingar, **1882** 6,27.

[2]) Journ. chem. Soc. **67**, 516 [1895].

[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. **36**, 259 [1903].

[4]) Amer. chem. Journ. **26**, 268 [1901].

gehalten, dass es eine Doppelverbindung von drei- und fünfwertigem Antimon ist. Für die Vierwertigkeit des Antimons in diesem Salze spricht auch noch seine dunkelviolettblaue Farbe; die Doppelchloride des dreiwertigen Antimons sind bekanntlich farblos, die vom fünfwertigen schwach grünlich gelb.

Da *Weinland* und *Feige*, wie oben erwähnt ein Rubidiumsalz des Antimontetrabromids beobachtet hatten, vermutete ich, dass auch das Antimontetrachlorid ausser dem genannten Cäsiumsalz noch andere Doppelsalze bilden würde.[1]) Es zeigte sich, dass dies der Fall ist. Zunächst gelang es mir, ein Rubidiumchlorid-Antimontetrachlorid $SbCl_4$. 2 RbCl, darzustellen. Es ist, wie das Cäsiumsalz im auffallenden Lichte schwarz und bildet nach freundlicher Mitteilung von Herrn Privatdozent Dr. *Sommerfeldt* wie jenes reguläre Oktaeder. Herr Dr. *Sommerfeldt* vermutete, dass sich von diesem Salz isomorphe Mischungen mit Rubidiumplatinchlorid darstellen lassen würden. Das ist in der Tat möglich: es lassen sich Salze mit wechselnden Mengen Platin erhalten, welche je nach dem Gehalte an Antimon mehr oder weniger dunkelviolett gefärbt sind. Diese Fähigkeit der Doppelsalze des Antimontetrachlorids mit den Platinchloriddoppelsalzen und wie ich weiterhin feststellte mit den Zinnchloriddoppelsalzen isomorphe Mischungen zu bilden, ermöglichte es mir, ausser dem Rubidiumsalz noch ein Ammonium- und ein Kaliumsalz, welche ich rein nicht erhalten konnte, in isomorpher Mischung mit den entsprechenden Platin- (Zinn-)tetrachloriddoppelsalzen darzustellen. Während nämlich das Cäsiumsalz sich beim Zusammenbringen von Antimontrichlorid-, Pentachlorid und

[1]) Auf das Bosek'sche Salz werde ich weiter unten zurückkommen.

Cäsiumchlorid in salzsaurer Lösung sofort ausscheidet, sind für die Abscheidung des Rubidiumsalzes in reinem Zustande ganz bestimmte Mengen- und Konzentrationsverhältnisse erforderlich. In einer Lösung von Antimontrichlorid und Antimonpentachlorid existiert nach meinen Beobachtungen ein Gleichgewichtszustand zwischen diesen und Antimontetrachlorid:

$$SbCl_3 + SbCl_5 \rightleftarrows 2\,SbCl_4.$$

Vermischt man die farblose salzsaure Lösung des Antimontrichlorids mit der grünlichgelben des Antimonpentachlorids, so erhält man je nach Konzentration der Salzsäure mehr oder weniger gelbbraun gefärbte Flüssigkeiten, und zwar sind die Lösungen um so dunkler, je grösser der Gehalt an Salzsäure ist, und sie enthalten, je dunkler sie sind, desto mehr vierwertiges Antimon. Ebenso färben sich die Lösungen beim Erwärmen dunkler; sie enthalten also in der Hitze mehr Tetrachlorid, was damit übereinstimmt, dass ich einige Salze nur aus solchen heissen Lösungen erhalten konnte. Auch beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Antimontrichlorid in Salzsäure bildet sich intermediär Antimontetrachlorid, was man daran sieht, dass die Lösung sich zunächst dunkelbraun färbt und bei weiterem Einleiten die hellgrünlichgelbe Farbe des Antimonpentachlorids annimmt.

Die Abscheidung eines Salzes des Antimontetrachlorids ist hiernach davon abhängig, dass man Bedingungen herstellen kann, unter denen 1. möglichst viel vierwertiges Antimon vorhanden ist und unter welchen 2. das Tetrachloriddoppelsalz schwerer löslich ist als die Doppelsalze der beiden anderen. Für das Ammoniumsalz vermochte ich die Bedingungen der Reindarstellung nicht herzustellen; es scheiden sich stets gleichzeitig neben den schwarzen

Krystallen farblose von Doppelsalzen des Antimontrichlorids und — Pentachlorids aus. Bei allen Versuchen, das Kaliumsalz darzustellen, schieden sich immer Doppelsalze des drei- und fünfwertigen Antimons aus; ich erhielt es, wie oben angegeben, nur in isomorpher Mischung mit Kaliumplatinchlorid und Kaliumzinnchlorid. Dieser Isomorphismus der genannten Antimonverbindungen mit den entsprechenden des vierwertigen Antimons und Zinns ist ein weiterer Beweis für die Vierwertigkeit des Antimons in ihnen. Auch spricht sowohl die Existenz dieser vierwertigen Formen des Antimons als ihr Isomorphismus mit den Zinntetrachloriddoppelsalzen für die grosse Ähnlichkeit der beiden benachbarten Elemente Zinn und Antimon.

Ausser den angeführten Salzen der Form $\overset{I}{SbCl_6R_2}$ beobachtete ich noch eine Anzahl von Verbindungen von brauner bis braunschwarzer Farbe. Sie enthalten drei- und fünfwertiges Antimon. Die Menge des letzteren erfährt man durch Erhitzen der Salze mit Jodkalium in salzsaurer Lösung und Bestimmung des abdestillierten Jods mit Thiosulfat. Aus der Farbe der Körper glaube ich schliessen zu können, dass ein Teil des Antimons in ihnen vierwertig ist. Hiernach erscheinen sie als Doppelverbindungen der Form $\overset{IV}{SbCl_6}\overset{I}{R_2}$ mit Doppelsalzen des Antimontrichlorids und Pentachlorids. Alle diese Salze enthalten eigentümlicher Weise Antimon und Chlor im atomistischen Verhältnis 1:6.

Ich habe folgende Salze erhalten:

1. $\overset{IV}{SbCl_6Rb_2} . 2\,\overset{III}{SbCl_6Rb_3}$,
2. $\overset{IV}{SbCl_6(NH_4)_2} . \overset{III}{SbCl_6(NH_4)_3}$,

3. $4\,(\overset{IV}{SbCl_6H_2}.\ 2\,C_5H_5N).(\overset{III}{SbCl_6H_3}.\ 3\,C_5H_5N)$,

4. $2\,(\overset{IV}{SbCl_6H_2}.\ 2\,C_5H_5N).(\overset{V}{SbCl_6H}.C_5H_5N)$.

Im Gegensatze zu den meistens hygroskopischen Doppelsalzen des Antimontrichlorids und Antimonpentachlorids sind alle angeführten Salze, sei es, dass sie ausschliesslich vierwertiges Antimon, sei es dass sie ausserdem drei- und fünfwertiges enthalten, an der Luft ganz beständig. Auch sind sie sämtlich frei von Krystallwasser. Wasser zersetzt sie sogleich unter Abscheidung weisser Oxyde.

Wie oben erwähnt, beschreibt *Bosek* ein Salz der Formel $2\,SbCl_4.\ 3\,KCl$. Er beobachtete es bei Gelegenheit seiner Versuche über die Oxydation von Antimon zu Antimonsäure durch Kaliumchlorat in salzsaurer Lösung. Es hatte sich einmal aus einer derartigen Lösung in citronengelben, zerfliesslichen Krystallen ausgeschieden. Wiederholte Versuche *Boseks*, dieses Salz aus einer Lösung von Antimontrichlorid, Antimonpentachlorid und Kaliumchlorid in den verschiedensten Verhältnissen zu erhalten, waren erfolglos. Im Hinblick darauf, dass alle bis jetzt dargestellten Salze, welche vierwertiges Antimon enthalten, braun bis schwarzbraun bis dunkelviolett gefärbt sind, und dass auch isomorphe Mischungen des von mir dargestellten Kaliumsalzes mit Kaliumplatinchlorid im Verhältnis Sb : Pt = 1,0 : 1,48 noch dunkelviolett gefärbt ist, im Hinblick ferner darauf, dass alle diese Sache luftbeständig sind, und ich nie eine analog zusammengesetzte Verbindung beobachtete, halte ich es für wenig wahrscheinlich, dass *Bosek* ein Salz des vierwertigen Antimons in den Händen hatte.

Experimenteller Teil.

1. Rubidiumsalze.

a) $^{IV}SbCl_6Rb_2$.

Zur Darstellung dieses und aller folgenden Salze wurde eine Lösung verwendet, welche äquimolekulare Mengen Antimontrichlorid und Pentachlorid enthielt, und in der Art dargestellt wurde, dass man eine beliebige Menge Antimontrioxyd in Salzsäure löste, die Lösung in zwei Teile teilte, den einen Teil mit Chlor sättigte und nach Entfernung des überschüssigen Chlors durch Erwärmen den andern Teil der Lösung hinzufügte.

Man erhält das Rubidiumsalz, indem man eine Lösung von 2,3 g Rubidiumkarbonat in etwa 10 g konzentrierter Salzsäure zu einer solchen von 1,4 g Antimonoxyd in Salzsäure, die zur Hälfte mit Chlor gesättigt ist, hinzufügt, mit konzentrierter Salzsäure auf etwa 50 ccm bringt und im Becherglas auf freiem Feuer auf 22,0 g eindampft. Man fügt zu der heissen Lösung 8,0 g konzentrierte Salzsäure (von 37 %) und kühlt sofort mit Wasser ab. Hierbei scheidet sich das Rubidiumsalz im Verlaufe weniger Minuten als schwarzer krystallinischer Niederschlag ab. Man saugt ihn sofort ab und trocknet auf Ton.

Das Salz bildet ein schwarzes, mikrokrystallinisches Pulver unter dem Mikroskope glänzende Oktaeder; dünne Splitter sind rotviolett durchscheinend. Auch der Strich ist violett. Wasser zersetzt sogleich unter Abscheidung weisser Antimonoxyde.

Analyse.

0,2583 g Substanz gab. 0,4470 g AgCl = 42,79 % Cl.

0,4792 g Substanz gaben 0,1838 g Antimonsulfid und Schwefel, davon 0,1400 g = 1231 g Sb_2S_3 = 24,09 % Sb.

0,4671 g Substanz verbrauchten mit Salzsäure und Jodkalium erhitzt 9,5 ccm $\frac{1}{10}$ N. Natriumthiosulfat=12,21 % fünfwert. Sb.

0,4792 g Substanz gab. 0,2476 g Rb_2SO_4 = 33,07 % Rb.

Berechnet für $SbCl_6Rb_2$:		Gefunden:
Sb (gesamt)	23,86 %	24,09 %
Sb (5 wertig)	11,93 „	12,21 „
Cl	42,23 „	42,79 „
Rb	33,91 „	33,07 „

b) $\overset{IV}{SbCl_6Rb_2}$. 2 $\overset{III}{SbCl_6Rb_3}$.

Man verfährt zur Darstellung dieses Salzes genau wie beim vorigen, nur unterlässt man den Zusatz von konzentrierter Salzsäure zu der eingedampften Lösung. Aus dieser Flüssigkeit scheidet sich das Salz beim Erkalten und beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur in guter Ausbeute aus. Es bildet braune, glänzende, durchsichtige, sechsseitige Blättchen.

Analyse.

0,2016 g Substanz ergab. 0,3054 g AgCl = 37,46 % Cl.

0,5445 g Substanz ergaben 0,1828 g Antimonsulfid und Schwefel, davon 0,1534 = 0,1394 g Sb_2S_3 = 21,79 % Sb.

0,5628 g Substanz, mit Salzsäure und Jodkalium erhitzt, verbrauchten 3,45 ccm $\frac{1}{10}$ N. Natriumthiosulfat = 3,66 % fünfwertiges Antimon.

0,5445 g Substanz gab. 0,3440 g Rb_2SO_4 = 40,43 % Rb.

Berechnet für $^{IV}SbCl_6Rb_2$. $2\,^{III}SbCl_6Rb_3$:		Gefunden:
Sb (gesamt)	21,44 %	21,79 %
Sb (5 wertig)	3,57 „	3,66 „
Cl	37,94 „	37,46 „
Rb	40,62 „	40,43 „

2. Ammoniumsalze.

a) $Sb(Pt)Cl_6(NH_4)_2$

Man fügt zu der, wie beim Rubidiumsalze beschrieben, erhaltenen Lösung von vierwertigem Antimon und von Chlorammonium (im molekularen Verhältnis $Sb : NH_4Cl = 1 : 1$) in rauchender Salzsäure eine mit konzentrierter Salzsäure stark verdünnte Lösung von Platinchloridchlorwasserstoffsäure hinzu. Die isomorphe Mischung des Ammoniumantimonchlorids mit dem Ammoniumplatinchlorid scheidet sich fast augenblicklich in Form eines schwarzen Niederschlages ab.

Es lassen sich, je nach der Menge der zugesetzten Platinchloridchlorwasserstoffsäure bräunlich violette, durchsichtige bis undurchsichtige schwarze Krystalle erhalten.

Die Probe der unten angeführten Analyse enthielt auf ein Mol. Antimontetrachlorid-Ammoniumchlorid 0,367 Mol. Ammoniumplatinchlorid.

Bei der Analyse verfuhr ich, um alle Bestandteile in einer Portion zu bestimmen folgendermassen: Ich erhitzte zuerst mit einer Kaliumsulfidlösung und bestimmte im Destillate das Ammoniak. Aus dem Rückstand fällte ich in der Wärme mit verdünnter Schwefelsäure die Sulfide

des Antimons und Platins und bestimmte im Filtrate dieser das Chlor. Die Sulfide trennte ich durch Erhitzen im Salzsäurestrom.

Analyse.

0,4383 g Substanz lieferten soviel Ammoniak, dass 10,4 ccm $^1/_5$ N. Salzsäure gesättigt wurden, ferner 0,9661 g AgCl und 0,2473 g eines Gemenges von Antimonsulfid und Platinsulfid; von diesem gaben 0,2139 g = 0,0507 g Platin und 0,2887 g Antimonsulfid und Schwefel, von letzterem lieferten 0,1857 g = 0,0768 g Sb_2S_3.

Gefunden: Sb = 22,49 %, Pt = 13,39 %, Cl = 54,50 %, NH_4 = 8,53 %.

Hiernach verhalten sich:

$(Sb,Pt) : Cl : NH_4 = 1,0 : 6,01 : 1,84$,

wobei $Sb : Pt = 1,0 : 0,367$.

b) $(Sb,Sn)Cl_6(NH_4)_2$.

Man verfährt zur Darstellung genau wie beim vorigen Salz unter Verwendung einer Lösung von Zinntetrachlorid oder von Ammoniumzinnchlorid in Salzsäure. Es lassen sich leicht hell- bis dunkelviolette Mischungen in jeder Abstufung herstellen.

Bei der Analyse wurde verfahren, wie beim vorigen Körper, das Gemisch von Zinnsulfid und Antimonsulfid wurde in konzentrierter Salzsäure gelöst, durch Chlor das Antimon zu fünfwertigem oxydiert, das überschüssige Chlor durch Kohlensäure verjagt und die Menge des Antimons durch Bestimmen des beim Erhitzen der Lösung mit Jodkalium entweichenden Jods erhalten. Das Zinn wurde aus der Differenz berechnet.

Analyse.

0,4432 g des Salzes lieferten soviel Ammoniak, dass 11,6 ccm $^1/_5$ N. Salzsäure gesättigt wurden, ferner 1,0370 g

AgCl; ausserdem wurden zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 12,45 ccm $^1/_{10}$ N. Natriumthiosulfat verbraucht.

Gefunden: (Sb,Sn) : Cl : NH_4 = 1,0 : 5,96; 1,90.

In Prozenten: Sb 16,68 %, Sn 15,88 %, Cl 57,85 % NH_4 9,41 %.

Es verhält sich hiebei:

Sb : Sn = 1,0 : 0,91.

c) $\overset{IV}{SbCl_6}(NH_4)_2$. $\overset{III}{SbCl_6}(NH_4)_3$.

Dieses Salz erhält man auf die gleiche Weise, wie das braune Rubidiumsalz; aber es entsteht auch, wenn Antimontrichlorid und Pentachlorid in beliebigen Verhältnissen vorhanden sind. Es bildet ebenfalls braune, glänzende, sechsseitige Blättchen und unterscheidet sich vom Rubidiumsalz in seiner Zusammensetzung dadurch, dass auf ein Mol. Tetrachloridsalz ein Mol. Trichloridsalz kommt.

Analyse.

I. 0,1852 g Substanz gaben 0,4190 g AgCl = 55,94 % Cl.
0,3017 g Substanz ergaben 0,1988 g Antimonsulfid und Schwefel, davon 0,1753 g = 0,1183 Sb_2S_3 = 31,76 % Sb.
0,4112 g Substanz lieferten soviel Ammoniak, dass 12,95 ccm $^1/_5$ N. Salzsäure gesättigt wurden = 11,39 % NH_4.
0,4936 g Substanz verbrauchten zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 6,75 ccm $^1/_{10}$ N. Natriumthiosulfat = 8,22 % fünfwertiges Sb.

II. 0,1292 g Substanz gaben 0,2928 AgCl = 56,04 % Cl.
0,3330 g Substanz gaben 0,1950 g Antimonsulfid und Schwefel, davon 0,1656 g = 0,1264 g Sb_2S_3 = 31,92 % Sb.
0,3857 g Substanz lieferten soviel Ammoniak, dass 12,7 ccm $^1/_5$ N. Salzsäure gesättigt wurden = 11,89 % NH_4.

0.5493 g Substanz verbrauchten zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 11.45 ccm $^1/_{10}$ N Natriumthiosulfat = 8.03 % fünfwertiges Sb.

	Berechnet für		Gefunden	
	IV	III		
	$SbCl_3(NH_4)_2$	$SbCl_2(NH_4)_3$	I	II
Sb (gesamt)	31.79 %		31.76 %	31.92 %
Sb (5-wertig)	7.95 %		8.22 %	8.03 %
Cl	50.26 %		50.08 %	50.04 %
NH_4	11.95 %		11.89 %	11.89 %

3. Kaliumsalz $(SbPt)Cl_3K_2$

Zur Darstellung verfährt man, wie bei dem entsprechenden Ammoniumsalz. Es muss schnell von der Mutterlauge getrennt werden, da es sich im Gegensatz zum Ammonsalz in derselben zersetzt. Von diesem Salze erhielt ich keine isomorphen Mischungen mit Antimon im Überschusse. Das Salz bildet ein dunkelrotes Pulver, unter dem Mikroskope stenglige gruppierte, sehr kleine, durchsichtige, rhombenähnliche Krystallchen.

Analyse.

0.3903 g Substanz gaben 0.7396 g AgCl und 0.1490 g K_2SO_4, sowie 0.2502 g eines Gemenges von Antimonsulfid und Platinsulfid; hiervon gaben 0.1906 g = 0.0178 g Pt und 0.1159 g Antimonsulfid = Schwefel, wovon 0.0388 g = 0.0390 g Sb_2S_3.

Gefunden: Sb 10.03 %, Pt 25.50 %, Cl 46.85 %, K 17.14 %.

Hiernach erhalten sich:

$$(SbPt) : Cl : K = 1.0 : 6.02 : 2.0,$$

wobei $$Sb : Pt = 1.0 : 1.48.$$

Auch mit Zinnchlorid-Chlorkalium lassen sich isomorphe Mischungen herstellen, die ebenfalls orange Farbe besitzen und wenig löslich sind.

4. Pyridinsalze.

Ein ausschliesslich vierwertiges Antimon enthaltendes Pyridinsalz erhielt ich nicht, wohl aber zwei Salze, von denen das eine bemerkenswerter Weise ein Doppelsalz des vierwertigen mit fünfwertigen Antimon ist, das andere ein Doppelsalz des vier- und dreiwertigen darstellt.

IV III
a) $4\,(SbCl_6H_2 . 2\,C_5H_5N) . (SbCl_6H_3 . 3\,C_5H_5N)$.

Zur Darstellung dieses Salzes verwendet man eine salzsaure Lösung, welche Antimon und Pyridin im molekularen Verhältnis 1 : 5 enthält. Man fügt das gleiche Volumen Alkohol hinzu und verdampft in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis Krystallisation beginnt. Man löst nochmals in Alkohol und verdampft wieder. Dies wird so lange wiederholt, bis sich ausschliesslich schwarzes Salz ausscheidet; so lange noch viel Salzsäure vorhanden ist, scheidet sich ausserdem noch das braune Salz (siehe unter b) ab. Man lässt in der Wärme auskrystallisieren, da bei schnellem Erkalten Salze des fünfwertigen Antimons sich beimischen.

Das Salz bildet ein schwarzbraunes, krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskope sargdeckelförmige, häufig zu Zwillingen mit einspringenden Kanten vereinigte Krystalle. Es löst sich leicht in absolutem Alkohol und Eisessig, nicht in Benzol.

Analyse.

I. 0,3377 g Substanz gaben 0,5778 g AgCl = 42,30% Cl.
0,3726 g „ „ 0,1687 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0,1212 g = 0,0883 g Sb_2S_3 = 23,56% Sb.
0,4418 g Substanz verbrauchten zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 7,15 ccm $^1/_{10}$ N. Natriumthiosulfat = 9,72% fünfwertiges Sb.

0,2132 g Substanz gaben 11 ccm N bei 18° 745 mm = 5,93 % N.

II. 0,1355 g Substanz gaben 0,2284 g AgCl = 41,68 % Cl.

0,3770 g Substanz verbrauchten zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 5,65 ccm $^1/_{10}$ N. Natriumthiosulfat = 8,97 % fünfwertiges Sb.

	Berechnet für $^{IV}(SbCl_6H_2 . 2\,C_5H_5N.)$ $(^{III}SbCl_6H_3 . 3\,C_5H_5N)$:	Gefunden: I	II
Sb (gesamt)	23.61 %	23,56 %	—
Sb (5 wertig)	9,45 %	9,72 %	8,97 %
Cl	41,78 %	42,30 %	41,68 %
N	6,07 %	5,93 %	—

b) $2\,(^{IV}SbCl_6H_2 . 2\,C_5H_5N).\ (^{V}SbCl_6H . C_5H_5N).$

Man erhält dieses Salz aus Lösungen, die Antimon und Pyridin im Verhältnis 1 : 2 enthalten, indem man wie vorhin mit Alkohol versetzt und konzentriert, sodann aber, statt wieder mit Alkohol aufzunehmen, einige Kubikzentimeter starke Salzsäure zusetzt.

Es bildet braune, sehr gut ausgebildete, glänzende Blättchen von rhombischem Umriss.

Analyse.

0,2429 g Substanz gaben 0,4540 g AgCl = 46,21 % Cl.

0,3553 g „ „ 0,2117 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0,1608 g = 0,0967 g Sb_2S_3 = 25,60 % Sb.

0,4303 g Substanz verbrauchten zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 12,00 ccm $^1/_{10}$ N. Natriumthiosulfat =

16,75 % fünfwertiges Sb. 0,2161 g Substanz lieferten 9,2 ccm N bei 18° 745 mm = 4,90 % N.

	Berechnet für $^{IV}2(SbCl_6H_2 . 2\,C_5H_5N)$. $^{V}(SbCl_6H . C_5H_5N)$:	Gefunden:
Sb (gesamt)	25,77 %	25,60 %
Sb (5 wertig	17,18 %	16,75 %
Cl	45,61 %	46,21 %
N	5,02 %	4,90 %.